



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2004 022 137 B3 2005.09.08

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2004 022 137.5

(22) Anmeldetag: 05.05.2004

(43) Offenlegungstag: –

(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 08.09.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: G03F 7/031  
G03F 7/029, G03F 7/038

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**Kodak Polychrome Graphics GmbH, 37520  
Osterode, DE**

(74) Vertreter:  
**Vossius & Partner, 81675 München**

(72) Erfinder:  
**Strehmel, Bernd, 13585 Berlin, DE; Baumann,  
Harald, 37520 Osterode, DE; Dwars, Udo, 37412  
Herzberg, DE; Pietsch, Detlef, 37534  
Badenhausen, DE; Draber, Axel, 37520 Osterode,  
DE; Mursal, Michael, 37412 Hörden, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
**DE 39 07 666 A1  
DE 30 21 590 A1  
EP 13 49 006 A1  
EP 12 62 829 A1**

(54) Bezeichnung:  $\pi$ -verzweigte Sensibilisatoren enthaltende strahlungsempfindliche Zusammensetzungen und darauf basierende bebilderbare Elemente

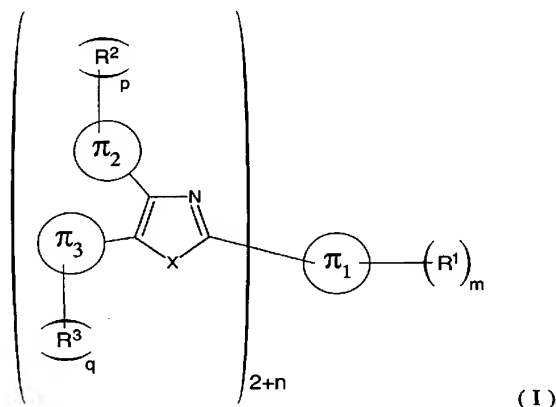
(57) Zusammenfassung: Strahlungsempfindliche Zusammensetzung, umfassend

(a) ein oder mehrere Arten Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mit jeweils mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, die einer radikalischen Polymerisation zugänglich ist,

(b) mindestens einen Sensibilisator und

(c) mindestens einen Co-Initiator, der zusammen mit dem Sensibilisator (b) Radikale bilden kann und ausgewählt wird aus folgenden Verbindungsklassen: Metallocenen; 1,3,5-Triazinderivaten mit ein bis drei  $CX_3$ -Gruppen, wobei X Chlor oder Brom ist; Peroxiden; Hexaarylbiimidazolen; Oximethern; Oximestern; N-Arylglycinen und Derivaten davon; Thiolverbindungen; N-Aryl-, S-Aryl- und O-Aryl-Polycarbonsäuren mit mindestens 2 Carboxylgruppen, von denen mindestens eine an das N-, S- oder O-Atom der Aryleinheit gebunden ist; Oniumsalzen; Alkyltriarylboraten; Benzoinestern; Trihalogenmethylarylsulfonaten; Aminen; N,N-Dialkylaminobenzoessäureestern; aromatischen Sulfonylhalogeniden; Imiden; Diazosulfonaten; 9,10-Dihydroanthracenderivaten; Acylphosphinoxiden; Diacylphosphinoxiden;  $\alpha$ -Hydroxy- und  $\alpha$ -Amino-Acetophenonen;

dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem mindestens einen Sensibilisator um eine Verbindung der Formel (I) handelt,



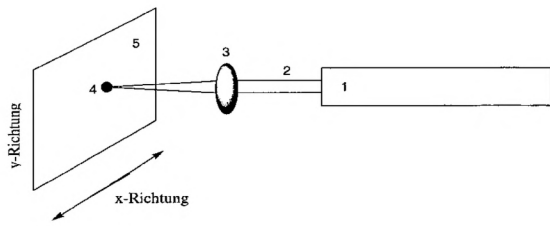
wobei

X ausgewählt wird aus O, S und Se;

n für 0 oder eine ganze positive Zahl steht;

m, p und q unabhängig voneinander 0 oder eine ganze positive Zahl sind;

die  $\pi$ -Einheiten  $\pi_1$ ,  $\pi_2$  und  $\pi_3$  unabhängig voneinander ungesättigte Einheiten mit jeweils ...



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft strahlungsempfindliche Zusammensetzungen, insbesondere strahlungsempfindliche Zusammensetzungen, die  $\pi$ -verzweigte Verbindungen als Sensibilisator enthalten. Die Erfindung betrifft außerdem darauf basierende bebilderbare Elemente, ein Verfahren zur Herstellung solcher Elemente, ein Verfahren zur Bebildung solcher Elemente und ein bebildertes Element, wie z. B. eine lithographische Druckform.

**Stand der Technik**

**[0002]** Das Fachgebiet des lithographischen Drucks basiert auf der Nichtmischbarkeit von Öl und Wasser, wobei das ölige Material oder die Druckfarbe bevorzugt von dem Bildbereich und das Wasser oder Feuchtmittel bevorzugt von dem Nichtbildbereich angenommen wird. Wird eine angemessen hergestellte Oberfläche mit Wasser befeuchtet und dann eine Druckfarbe aufgetragen, nimmt der Hintergrund oder der Nichtbildbereich das Wasser an und weist die Druckfarbe ab, während der Bildbereich die Druckfarbe annimmt und das Wasser abweist. Die Druckfarbe auf dem Bildbereich wird dann auf die Oberfläche eines Materials, wie Papier, Gewebe und ähnliches, übertragen, auf welchem das Bild erzeugt werden soll. Im allgemeinen wird die Druckfarbe aber zuerst auf ein Zwischenmaterial, Drucktuch genannt, übertragen, welches dann die Druckfarbe auf die Oberfläche des Materials überträgt, auf welchem das Bild erzeugt werden soll; man spricht hier von Offset-Lithographie.

**[0003]** Eine häufig verwendete Art eines Lithographie-Druckplattenvorläufers weist eine auf einen Träger auf Aluminiumbasis aufgetragene, lichtempfindliche Beschichtung auf. Die Beschichtung kann auf Strahlung reagieren, indem der belichtete Teil so löslich wird, dass er beim Entwicklungsverfahren entfernt wird. Solch eine Platte wird als positiv arbeitend bezeichnet. Umgekehrt wird eine Platte als negativ arbeitend bezeichnet, wenn der belichtete Teil der Beschichtung durch die Strahlung gehärtet wird. In beiden Fällen nimmt der verbleibende Bildbereich Druckfarbe auf oder ist oleophil und nimmt der Nichtbildbereich (Hintergrund) Wasser auf oder ist hydrophil. Die Differenzierung zwischen Bild- und Nichtbildbereichen erfolgt beim Belichten, wobei ein Film auf den Plattenvorläufer – zur Sicherstellung eines guten Kontakts mit Vakuum – aufgebracht wird. Die Platte wird dann mit einer Strahlungsquelle belichtet. Alternativ kann die Platte auch ohne Film digital, z. B. mit einem UV-Laser, belichtet werden. Falls eine positive Platte verwendet wird, ist der dem Bild auf der Platte entsprechende Bereich auf dem Film so lichtundurchlässig, dass Licht die Platte nicht erreicht, während der dem Nichtbildbereich entsprechende Bereich auf dem Film klar ist und die Lichtdurchlässigkeit auf die Beschichtung, die dann löslicher wird, gestattet. Im Falle einer negativen Platte trifft das Umgekehrte zu: Der dem Bildbereich entsprechende Bereich auf dem Film ist klar, während der Nichtbildbereich lichtundurchlässig ist. Die Beschichtung unter dem klaren Filmbereich wird durch die Lichteinwirkung gehärtet, während der vom Licht nicht erreichte Bereich beim Entwickeln entfernt wird. Die lichtgehärtete Oberfläche einer negativen Platte ist deshalb oleophil und nimmt Druckfarbe auf, während der Nichtbildbereich, welcher die durch die Einwirkung eines Entwicklers entfernte Beschichtung aufwies, desensibilisiert wird und deshalb hydrophil ist.

**[0004]** Lichtempfindliche Gemische werden seit Jahren in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen zur Herstellung von lichtempfindlichen Materialien, wie z. B. Druckplattenvorläufern, verwendet. Speziell für neuere Anwendungen (z. B. bei Belichtung mit Lasern) wird jedoch eine verbesserte Empfindlichkeit, besonders im nahen UV- und sichtbaren Spektralbereich benötigt, so dass die Belichtungszeit verkürzt werden kann. Aus ökonomischer Sicht ist interessant, Strahlungsquellen mit geringerem Photonenaustritt anstelle von Hochleistungslasern zu verwenden, da diese zum heutigen Zeitpunkt kostengünstiger sind. Es wird daher seit einiger Zeit versucht, die Empfindlichkeit von lichtempfindlichen Gemischen, die in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen eingesetzt werden sollen, zu erhöhen.

**[0005]** DE 30 21 599 A1 offenbart strahlungsempfindliche Zusammensetzungen, die ethylenisch ungesättigte Monomere enthalten sowie ein 2-(Halogenmethyl-phenyl)-4-halogen-oxazol-Derivat als Photoinitiator. Die Effizienz des Photoinitiators ist jedoch ungenügend.

**[0006]** US 3,912,606 beschreibt UV-härtbare Zusammensetzungen für Filme und Überzüge, die neben ethylenisch ungesättigten Monomeren einen Photoinitiator, ausgewählt aus Halogenalkylbenzoxazolen, -benzimidazolen und -benzothiazolen enthalten. Auch bei diesen Zusammensetzungen ist die Effizienz des Photoinitiators ungenügend.

**[0007]** EP 0 741 333 A1 beschreibt photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die neben ethylenisch ungesättigten Monomeren und organischen Bindemitteln eine Kombination aus einem optischen Aufheller und

einem Photoinitiator, ausgewählt aus Acyl- und Diacylphosphinoxiden, enthalten. Als optische Aufheller sind solche genannt, die eine Stilben-, Triazin-, Thiazol-, Benzoxazol-, Coumarin-, Xanthen-, Triazol-, Oxazol-, Thiophen- oder Pyrazolineinheit enthalten. Diese photopolymerisierbaren Zusammensetzungen zeigen jedoch nach heutigen Maßstäben keine ausreichende Empfindlichkeit.

**[0008]** US 3,647,467 beschreibt "photoaktivierbare" Zusammensetzungen, die ein Hexaarylbiimidazol und eine heterocyclische Verbindung  $\text{Ar}^1\text{-G-Ar}^2$  (wobei  $\text{Ar}^1$  ein Arylrest mit 6 bis 12 Ringkohlenstoffatomen ist,  $\text{Ar}^2$  entweder  $\text{Ar}^1$  oder ein Rest Arylen-G- $\text{Ar}^1$  ist und G ein zweiwertiger Furan-, Oxazol- oder Oxadiazolring ist) enthalten. Die Strahlungsempfindlichkeit dieser Zusammensetzungen ist jedoch für heutige Ansprüche nicht ausreichend.

**[0009]** In US 3,652,275 werden 2-Mercaptobenzoxazole als Kettenüberträger in "photoaktivierbaren" Zusammensetzungen eingesetzt. Diese Verbindungen wirken allerdings nicht als Strahlungsabsorber (Sensibilisator) im Sinne der vorliegenden Erfindung.

**[0010]** In EP 1 349 006 A1 werden photopolymerisierbare Zusammensetzungen beschrieben, umfassend ein Bindemittel, eine polymerisierbare Verbindung, einen optischen Aufheller als Sensibilisator und einen Photoinitiator. Für die Bestrahlung wird eine Wellenlänge aus dem Bereich von 300 bis 450 nm verwendet.

**[0011]** In US 6,267,913 B1 und WO 02/079691 A1 werden Verbindungen beschrieben, die für eine simultane 2-Photonen-Absorption geeignet sind.

**[0012]** WO 01/96962 A2 und US 2001/0003032 A1 offenbaren Bestrahlungsmethoden für breite Bereiche von Photopolymeren mit Kurzpulslasern, wobei eine 2-Photonen-initiierte Polymerisation auftritt.

**[0013]** In DE 11 20 875 B und EP 0 129 059 A1 wird die Synthese von Triaryloxazolen und deren Verwendung als photoleitende Substanzen bei elektrophotographischen Elementen beschrieben. Keine dieser Druckschriften beschreibt die Verwendung solcher Substanzen für radikalische Photopolymerisation.

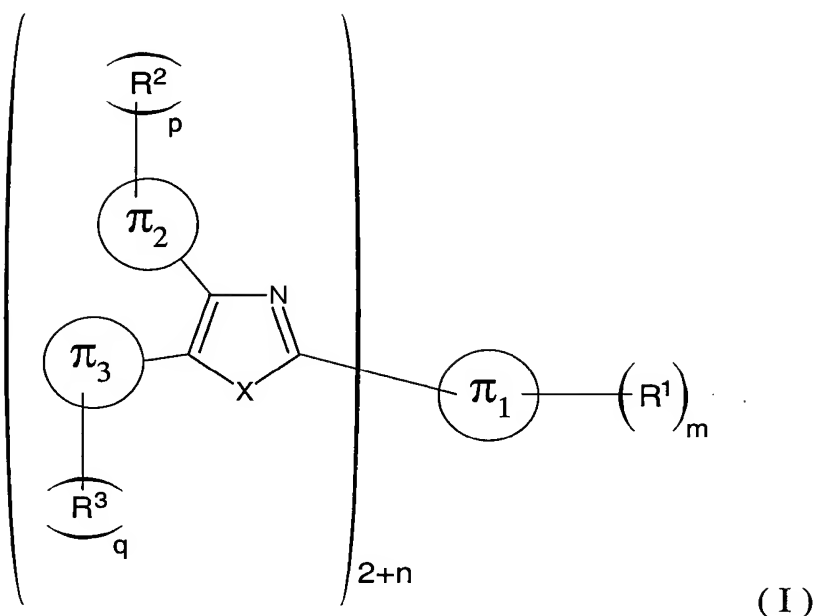
#### Aufgabenstellung

**[0014]** Es ist die Aufgabe der Erfindung, strahlungsempfindliche Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die zu strahlungsempfindlichen Elementen mit hoher Lichtempfindlichkeit bei gleichzeitig guter Lagerbeständigkeit und Gelblichbeständigkeit und – im Falle von Druckplatten – hoher Auflagenleistung auf der Druckmaschine, führen.

**[0015]** Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch eine strahlungsempfindliche Zusammensetzung, umfassend

- (a) ein oder mehrere Arten Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mit jeweils mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, die einer radikalischen Polymerisation zugänglich ist,
- (b) mindestens einen Sensibilisator,
- (c) mindestens einen Co-Initiator, der zusammen mit dem Sensibilisator (b) Radikale bilden kann und ausgewählt wird aus folgenden Verbindungsklassen: Metallocenen; 1,3,5-Triazinderivaten mit ein bis drei  $\text{CX}_3$ -Gruppen, wobei X Chlor oder Brom ist; Peroxiden; Hexaarylbiimidazolen; Oximethern; Oximestern; N-Arylglycinen und Derivaten davon; Thiolverbindungen; N-Aryl-, S-Aryl- und O-Aryl-Polycarbonsäuren mit mindestens 2 Carboxylgruppen, von denen mindestens eine an das N-, S- oder O-Atom der Aryleinheit gebunden ist; Oniumsalzen; Alkyltriarylboraten; Benzoinethern; Benzoinestern; Trihalogenmethylarylsulfonen; Aminen; N,N-Dialkylaminobenzoessäureestern; aromatischen Sulfonylhalogeniden; Imiden; Diazosulfonaten; Acylphosphinoxiden, Diacylphosphinoxiden, 9,10-Dihydroanthracenderivaten;  $\alpha$ -Hydroxy- und  $\alpha$ -Amino-Acetophenonen; und
- (d) gegebenenfalls ein oder mehrere Komponenten ausgewählt aus alkali-löslichen Bindemitteln, Farbmitteln, Belichtungsindikatoren, Weichmachern, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, oberflächenaktiven Mitteln, anorganischen Füllstoffen und Thermopolymerisationsinhibitoren,

dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem mindestens einen Sensibilisator um eine Verbindung der Formel (I) handelt



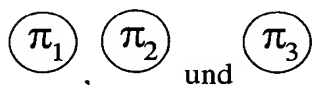
wobei

X ausgewählt wird aus O, S und Se;

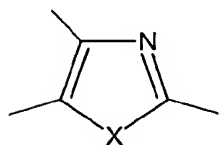
n für 0 oder eine ganze positive Zahl steht;

m, p und q unabhängig voneinander 0 oder eine ganze positive Zahl sind;

die  $\pi$ -Einheiten



unabhängig voneinander ungesättigte Einheiten mit jeweils konjugiertem  $\pi$ -Elektronensystem sind, die kovalent an die heterocyclische Einheit

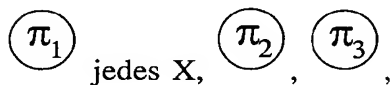


gebunden sind und zusammen mit dieser wiederum ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem bilden und jeder Rest  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem Alkylrest, einem Arylrest, einem Rest  $-NR^4R^5$  und einem Rest  $-OR^6$  ausgewählt wird,

wobei

$R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander aus einem Alkylrest, Arylrest und Arylrest ausgewählt werden,

und wobei bei jedem der Substituenten von



$R^2$ ,  $R^3$ , p und q unabhängig ausgewählt wird.

**[0016]** Fig. 1 zeigt schematisch den in den Beispielen 20 bis 25 verwendeten Versuchsaufbau für eine 2-Photonen-Bestrahlung.

**[0017]** Soweit nicht anders definiert, wird im Rahmen dieser Erfindung unter einem Alkylrest ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer gesättigter Kohlenwasserstoffrest verstanden, der vorzugsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, besonders bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome, und insbesondere bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Der Alkylrest kann gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten (vorzugsweise 0 oder 1 Substituent), zum Beispiel ausgewählt aus Halogenatomen (Fluor, Chlor, Brom, Iod), CN,  $NO_2$ ,  $NR^7_2$ ,  $COOR^7$  und  $OR^7$ , aufweisen ( $R^7$  bedeutet unabhängig ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest oder Arylrest). Die vorstehende

Definition gilt auch für die Alkyleinheit eines Aralkylrestes und eines Alkoxyrestes.

**[0018]** Im Rahmen dieser Erfindung wird – soweit nicht anders definiert – unter einem Arylrest ein aromatischer carbocyclischer Rest mit einem oder mehreren kondensierten Ringen verstanden, der vorzugsweise 5 bis 14 Kohlenstoffatome aufweist. Der Arylrest kann gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten (vorzugsweise 0 bis 3), zum Beispiel ausgewählt aus Halogenatomen, Alkylresten, Alkoxyresten, CN, NO<sub>2</sub>, NR<sup>7</sup><sub>2</sub>, COOR<sup>7</sup> und OR<sup>7</sup>, aufweisen (wobei jedes R<sup>7</sup> unabhängig aus Wasserstoff, Alkyl und Aryl ausgewählt wird). Die vorstehende Definition gilt auch für einen Arylenrest sowie die Aryleinheit eines Aralkylrestes. Bevorzugte Beispiele sind ein Phenylrest und ein Naphthylrest, welche gegebenenfalls substituiert sein können.

**[0019]** Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem ankondensierten Ring oder Ringsystem ein Ring verstanden, der mit dem Ring, an den er kondensiert ist, zwei Kohlenstoffatome gemeinsam hat.

**[0020]** Soweit nicht anders definiert, wird im Rahmen dieser Erfindung unter einem heterocyclischen Rest ein 5- bis 7-gliedriger (vorzugsweise 5- oder 6-gliedriger) gesättigter, ungesättigter (nicht-aromatischer) oder aromatischer Ring verstanden, bei dem ein oder mehrere Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus N, NR<sup>8</sup>, S und O, ersetzt sind (vorzugsweise N oder NR<sup>8</sup>). Der heterocyclische Ring kann gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten, zum Beispiel ausgewählt aus Alkylresten, Arylresten, Aralkylresten, Halogenatomen, -OR<sup>8</sup>, -NR<sup>8</sup><sub>2</sub>, -C(O)OR<sup>8</sup>, C(O)NR<sup>8</sup><sub>2</sub> und CN (wobei jedes R<sup>8</sup> unabhängig aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl und Aralkyl ausgewählt wird), aufweisen.

**[0021]** Als ethylenisch ungesättigte Monomere, Oligomere und Polymere können alle Monomere, Oligomere und Polymere verwendet werden, die radikalisch polymerisierbar sind und die mindestens eine C-C-Doppelbindung besitzen. Es können auch Monomere/Oligomere/Polymere mit C-C-Dreifachbindungen verwendet werden, sie sind aber nicht bevorzugt. Geeignete Verbindungen sind dem Fachmann gut bekannt und können ohne spezielle Limitierungen in der vorliegenden Erfindung genutzt werden. Bevorzugt sind Ester der Acryl- oder Methacrylsäure, der Itaconsäure, der Croton- und Isocrotonsäure, der Maleinsäure und der Fumarsäure mit einer oder mehreren ungesättigten Gruppen in Form von Monomeren, Oligomeren oder Prepolymeren. Sie können in fester oder flüssiger Form vorliegen, wobei feste und zähflüssige Formen bevorzugt sind. Zu den Verbindungen, die als Monomere geeignet sind, zählen beispielsweise Trimethylolpropantriacyrat und -methacrylat, Pentaerythrittriacyrat und -methacrylat, Dipentaerythritmonohydroxypentaacyrat und -methacrylat, Dipentaerythrithexaacyrat und -methacrylat, Pentaerythrittetraacyrat und -methacrylat, Di(trimethylolpropan)tetraacyrat und -methacrylat, Diethylenglykoldiacyrat und -methacrylat, Triethylenglykoldiacyrat und -methacrylat oder Tetraethylenglykoldiacyrat und -methacrylat. Geeignete Oligomere bzw. Prepolymere sind beispielsweise auf Urethanacrylate und -methacrylate, Epoxidacrylate und -methacrylate, Polyesteracrylate und -methacrylate, Polyetheracrylate und -methacrylate oder ungesättigte Polyesterharze.

**[0022]** Neben Monomeren und/oder Oligomeren können auch Polymere verwendet werden, die radikalisch polymerisierbare C-C-Doppelbindungen in der Haupt- oder Seitenkette enthalten. Beispiele hierfür sind Reaktionsprodukte von Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten (siehe z. B. DE 4 311 738 C1); (Meth)acrylsäurepolymere, teilweise oder vollständig verestert mit Allylalkohol (siehe z. B. DE 3 332 640 A1); Reaktionsprodukte von polymeren Polyalkoholen mit Isocyanatoalkyl(meth)acrylaten; ungesättigte Polyester; (meth)acrylat terminierte Polystyrole; Poly(meth)acrylsäureester; Poly(meth)acrylsäuren; Poly(meth)acrylamide; (Meth)acrylsäurepolymere, teilweise oder vollständig verestert mit Epoxiden, die radikalisch polymerisierbare Gruppen enthalten; und Polymere mit Allylseitengruppen, die beispielsweise durch Polymerisation von Allyl(meth)acrylat gegebenenfalls mit weiteren Comonomeren hergestellt werden können.

**[0023]** Erfindungsgemäß einsetzbare radikalisch polymerisierbare Verbindungen sind auch solche mit einem Molekulargewicht von 3000 oder weniger, bei denen es sich um Umsetzungsprodukte handelt, die erhalten werden, wenn ein Diisocyanat gleichzeitig mit (i) einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, die eine Hydroxygruppe enthält und (ii) einer gesättigten organischen Verbindung mit einer NH-Gruppe und einer OH-Gruppe umgesetzt wird, wobei für die eingesetzten Mengen der Reaktanden folgende Bedingung gilt: eingesetzte Molzahl an Isocyanatgruppen ≤ eingesetzte Molzahl an OH- plus NH-Gruppen.

**[0024]** Beispiele für Diisocyanate lassen sich durch folgende Formel darstellen:



wobei a und b unabhängig voneinander 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellen, jedes R<sup>9</sup> unabhängig aus H und C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl ausgewählt wird und D ein gesättigter oder ungesättigter Spacer ist, der gegebenenfalls

neben den beiden Isocyanatgruppen weitere Substituenten aufweisen kann. Es kann sich bei D um eine kettenförmige Einheit, oder eine ringförmige Einheit handeln. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem Diisocyanat eine organische Verbindung verstanden, die 2 Isocyanatgruppen enthält, aber weder OH- noch sekundäre und primäre Aminogruppen aufweist.

**[0025]** R<sup>9</sup> ist vorzugsweise H oder CH<sub>3</sub>.

**[0026]** a und b sind vorzugsweise unabhängig voneinander 0 oder 1.

**[0027]** D kann z. B. ein Alkandylrest (CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub> sein, wobei w eine ganze Zahl von 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6 ist und gegebenenfalls ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Substituenten, wie z. B. Alkylreste (vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), ersetzt sind, ein Cycloalkandylrest, Arylenrest, gesättigter oder ungesättigter heterocyclischer Rest.

**[0028]** Als geeignete Diisocyanate können zum Beispiel genannt werden:

Trimethylhexamethyldiisocyanat

1,6-Bis-[isocyanat]-hexan

5-Isocyanat-3-(isocyanatmethyl)-1,1,3-trimethylcyclohexan

1,3-Bis-[5-isocyanat-1,1,3-trimethyl-phenyl]-2,4-dioxo-1,3-diazetidin

3,6-Bis-[9-isocyanatnonyl]-4,5-di-(1-heptenyl)-cyclohexen

Bis-[4-isocyanat-cyclohexyl]-methan

trans-1,4-Bis-[isocyanat]-cyclohexan

1,3-Bis-[isocyanatmethyl]-benzol

1,3-Bis-[1-isocyanat-1-methyl-ethyl]-benzol

1,4-Bis-[2-isocyanatethyl]-cyclohexan

1,3-Bis-[isocyanatmethyl]-cyclohexan

1,4-Bis-[1-isocyanat-1-methyl-ethyl]-benzol

Bis-[isocyanat]-isododecyl-benzol

1,4-Bis-[isocyanat]-benzol

2,4-Bis-[isocyanat]-toluol

2,6-Bis-[isocyanat]-toluol

N,N'-Bis-[3-isocyanat-4-methyl-phenyl]-harnstoff

1,3-Bis-[3-isocyanat-4-methyl-phenyl]-2,4-dioxo-1,3-diazetidin

Bis-[2-isocyanat-phenyl]-methan

(2-Isocyanat-phenyl)-(4-isocyanat-phenyl)-methan

Bis-[4-isocyanat-phenyl]-methan

1,5-Bis-[isocyanat]-naphthalin

4,4'-Bis-[isocyanat]-3,3'-dimethyl-biphenyl

**[0029]** Bei der ethylenisch ungesättigten Verbindung (i), die eine Hydroxygruppe enthält, ist mindestens eine nicht-aromatische C-C-Doppelbindung vorhanden, die vorzugsweise endständig ist. Die Hydroxygruppe ist vorzugsweise nicht an ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatom gebunden; bei der Hydroxygruppe handelt es sich nicht um einen Bestandteil einer Carboxylgruppe. Die ethylenisch ungesättigte Verbindung (i) enthält neben der einen OH-Gruppe keine weiteren funktionellen Gruppen, wie z. B. NH, die mit dem Isocyanat reagieren können.

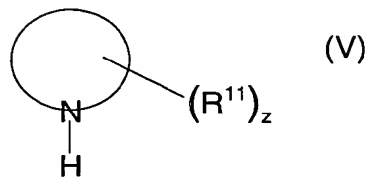
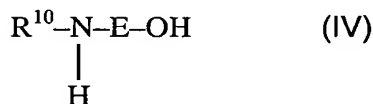
**[0030]** Beispiele für die ethylenisch ungesättigte Verbindung (i) sind

Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyl(meth)acrylate (z. B. 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2- oder 3-Hydroxy-propyl(meth)acrylat, 2-, 3- oder 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat), Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyl(meth)acrylamide (z. B. 2-Hydroxyethyl(meth)acrylamid, 2- oder 3-Hydroxypropyl(meth)acrylamid, 2-, 3- oder 4-Hydroxybutyl(meth)acrylamid), Mono(meth)acrylate von oligomeren oder polymeren Ethylenglykolen oder Propylenglykolen (z. B. Polyethylenglykolmono(meth)acrylat, Triethylenglykolmono(meth)acrylat), Allylalkohol, Pentaerythrittri(meth)acrylat, 4-Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkylstyrol (z. B. 4-Hydroxymethylstyrol), 4-Hydroxystyrol, Hydroxycyclohexyl(meth)acrylat.

**[0031]** Mit der Schreibweise „(Meth)acrylat“ ist im Rahmen dieser Erfindung sowohl Methacrylat als auch Acrylat gemeint.

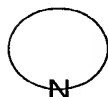
**[0032]** Bei der gesättigten organischen Verbindung (ii) handelt es sich um eine Verbindung mit einer OH- und einer NH-Gruppe.

**[0033]** Die gesättigte organische Verbindung (ii) kann z. B. durch die folgende Formel (IV) oder (V) dargestellt werden



wobei  $\text{R}^{10}$  ein geradkettiger (vorzugsweise  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , besonders bevorzugt  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), verzweigter (vorzugsweise  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ , besonders bevorzugt  $\text{C}_3\text{-C}_6$ ) oder cyclischer (vorzugsweise  $\text{C}_3\text{-C}_8$ , besonders bevorzugt  $\text{C}_5\text{-C}_6$ ) Alkylrest ist,

E ein geradkettiger (vorzugsweise  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , besonders bevorzugt  $\text{C}_1\text{-C}_2$ ), verzweigter (vorzugsweise  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ , besonders bevorzugt  $\text{C}_3\text{-C}_6$ ) oder cyclischer (vorzugsweise  $\text{C}_3\text{-C}_8$ , besonders bevorzugt  $\text{C}_5\text{-C}_6$ ) Alkandylrest ist,



für einen gesättigten heterocyclischen Ring steht, der 5-7 Ringatome aufweist und gegebenenfalls neben dem gezeigten N-Atom noch ein weiteres Heteroatom ausgewählt aus S, O und  $\text{NR}^{12}$  aufweist, wobei  $\text{R}^{12}$  ein Alkylrest ist, der gegebenenfalls mit einer OH-Gruppe substituiert ist,

$\text{R}^{11}$  OH oder ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkylrest ist, der mit einer OH-Gruppe substituiert ist, und

$z = 0$  gilt, wenn der heterocyclische Ring  $\text{NR}^{12}$  aufweist und  $\text{R}^{12}$  ein mit OH substituiertes Alkylrest ist und

$z = 1$  ist, wenn der gesättigte heterocyclische Ring kein  $\text{NR}^{12}$  aufweist oder der gesättigte heterocyclische Ring ein  $\text{NR}^{12}$  aufweist und  $\text{R}^{12}$  ein unsubstituierter Alkylrest ist.

**[0034]** Bei Verbindungen der Formel (IV) sind diejenigen bevorzugt bei denen E für  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  steht und  $\text{R}^{10}$  ein geradkettiger  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  (vorzugsweise  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) Alkylrest ist.

**[0035]** Bei Verbindungen der Formel (V) sind solche bevorzugt, bei denen entweder kein weiteres Heteroatom im Ring vorhanden ist und  $\text{R}^{11}$  ein mit OH substituiertes Alkylrest ist (d. h. Hydroxyalkyl-substituierte Piperidine) oder ein  $\text{NR}^{12}$  im Ring vorhanden ist und  $\text{R}^{12}$  ein mit OH substituiertes Alkylrest ist (d. h. N-Hydroxyalkyl substituierte Piperazine).

**[0036]** Insbesondere sind als Verbindung (ii) zu nennen:

2- oder 3-(2-Hydroxyethyl)piperidin,

2- oder 3-Hydroxymethylpiperidin,

N-(2-Hydroxyethyl)piperazin und

N-(2-Hydroxymethyl)piperazin.

**[0037]** Die eingesetzte Molzahl an Isocyanatgruppen darf höchstens so groß sein wie die Molzahl an eingesetzten OH- und NH-Gruppen zusammen, da in dem Produkt keine freien Isocyanatgruppen mehr vorliegen sollen.

**[0038]** Die Umsetzung des Diisocyanats mit der ethylenisch ungesättigten Verbindung (i) und der gesättigten Verbindung (ii) erfolgt üblicherweise in einem aprotischen Lösungsmittel, wie einem Keton (z. B. Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Cyclopentanon und Cyclohexanon), Ether (z. B. Diethylether, Diisopropylether, Tetrahydrofuran, Dioxan und 1,2-Dioxolan) und Ester (z. B. Ethylacetat, Methylacetat, Butylacetat, Ethylenglykoldiacetat, Methylactat und Ethyllaktat) oder in einem technischen Lösungsmittel, wie Ethylenglykolmonomethyletheracetat, Propylenglykolmonomethyletheracetat etc.

**[0039]** Es ist bevorzugt, einen Katalysator für Kondensationsreaktionen zu verwenden. Es können alle be-



kannten für Kondensationsreaktionen geeignete Katalysatoren verwendet werden. Als Beispiele wären hier tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin etc., und Zinnverbindungen, wie Dibutylzinndilaurat, zu nennen.

**[0040]** Bevorzugt läuft die Reaktion bei 10 bis 120°C, besonders bevorzugt bei 30 bis 70°C ab.

**[0041]** Bei optimierten Synthesebedingungen kann ein einheitliches Produkt erhalten werden. In der Regel ist jedoch davon auszugehen, dass ein Produktgemisch entsteht. Das Molekulargewicht des Produkts soll 3000 oder weniger betragen. Wenn es sich um ein Produktgemisch handelt, wird unter Molekulargewicht das Gewichtsmittel verstanden. In der vorliegenden Erfindung kann als radikalisch polymerisierbare Verbindung sowohl ein einheitliches Umsetzungsprodukt als auch ein Produktgemisch eingesetzt werden.

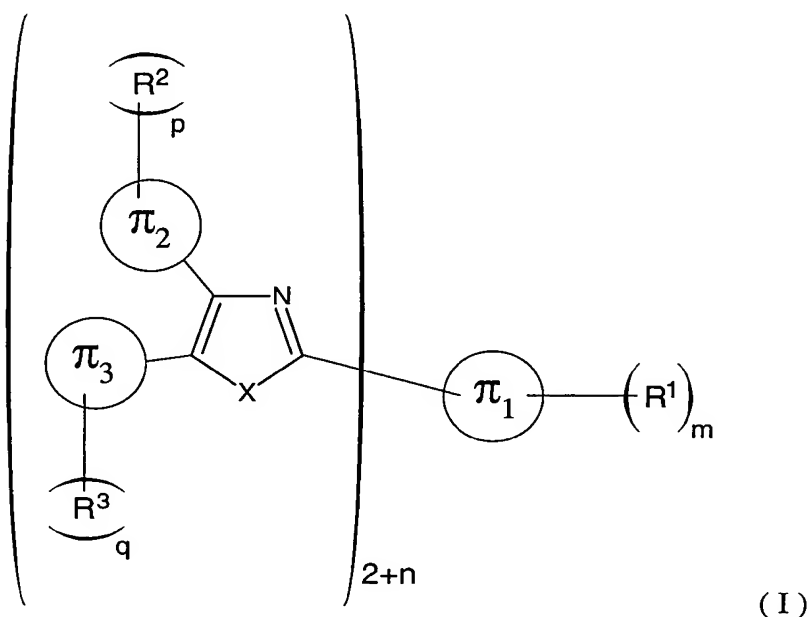
**[0042]** Weitere geeignete C-C-ungesättigte radikalisch polymerisierbare Verbindungen sind zum Beispiel in EP 1 176 007 A2 beschrieben.

**[0043]** Es ist natürlich möglich, verschiedene Arten von Monomeren oder Oligomeren oder Polymeren im Gemisch einzusetzen, ebenso sind auch Gemische von Monomeren und Oligomeren und/oder Polymeren erfindungsgemäß einsetzbar, sowie Gemische von Oligomeren und Polymeren. Der Gewichtsanteil der radikalisch polymerisierbaren Monomere/Oligomere/Polymere beträgt vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, bei Verwendung von Monomeren/Oligomeren besonders bevorzugt 20 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht einer strahlungsempfindlichen Beschichtung, hergestellt aus der erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Zusammensetzung. Der Ausdruck „Trockenschichtgewicht der strahlungsempfindlichen Beschichtung“ ist somit im Rahmen dieser Erfindung gleichbedeutend mit „Feststoffe der strahlungsempfindlichen Zusammensetzung“.

**[0044]** Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem Sensibilisator eine Verbindung verstanden, die bei der Belichtung Strahlung absorbieren kann, aber allein, d. h. ohne Zusatz von Coinitiatoren, keine Radikale bilden kann.

**[0045]** In der vorliegenden Erfindung kann ein Sensibilisator oder ein Gemisch aus zwei oder mehr eingesetzt werden.

**[0046]** Erfindungsgemäß wird als Sensibilisator eine Verbindung der Formel (I) eingesetzt:



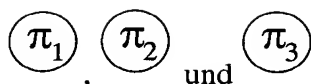
wobei

X ausgewählt wird aus O, S und Se;

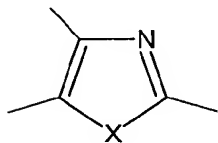
n für 0 oder eine ganze positive Zahl steht;

m, p und q unabhängig voneinander 0 oder eine ganze positive Zahl sind;

die  $\pi$ -Einheiten

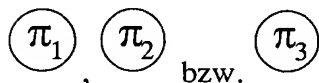


unabhängig voneinander ungesättigte Einheiten mit jeweils konjugiertem  $\pi$ -Elektronensystem sind, die kovalent an die heterocyclische Einheit



gebunden sind und zusammen mit dieser wiederum ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem bilden und jeder Rest  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem Alkylrest, einem Aralkylrest, einem Rest  $-NR^4R^5$  und einem Rest  $OR^6$  ausgewählt wird, wobei  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander aus einem Alkylrest, Arylrest und Aralkylrest ausgewählt werden.

**[0047]** Es versteht sich für den Fachmann von selbst, dass die maximale Anzahl der Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  (d. h. m, p und q) durch die an den  $\pi$ -Einheiten



zur Verfügung stehenden Bindungsstellen beschränkt ist; das Gleiche gilt natürlich für die maximale Anzahl ( $2 + n$ ) der an

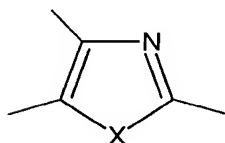


gebundenen heterocyclischen Einheiten.

**[0048]** Wenn  $X = O$  gilt, ergeben sich 2,4,5-substituierte Oxazole, bei  $X = S$  entsprechend 2,4,5-substituierte Thiazole und bei  $X = Se$  entsprechend 2,4,5-substituierte Selenazole; von diesen sind Oxazole und Thiazole bevorzugt, und Oxazole sind besonders bevorzugt.

**[0049]** n ist vorzugsweise 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1.

**[0050]** Die substituierte heterocyclische Einheit



ist mindestens zweimal ( $n = 0$ ) an



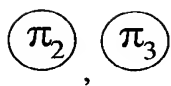
gebunden; es ist nicht erforderlich, dass diese Substituenten von



alle gleich sind, das heißt, bei jedem dieser Substituenten von



wird jedes X,



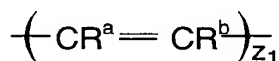
$R^2, R^3, p$  und  $q$  unabhängig ausgewählt.

**[0051]** Die ungesättigte Einheit



wird vorzugsweise ausgewählt aus:

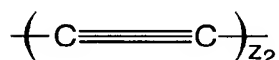
einem Polyenrest SUS-1 mit alternierenden Doppelbindungen:



SUS-1

wobei  $z_1$  eine ganze positive Zahl (vorzugsweise 1 bis 3, besonders bevorzugt 1 oder 2) ist, und  $R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander ausgewählt werden aus H, Alkyl, Aryl, Halogen, -CN, -COOH und -COO-Alkyl (bevorzugt H, -CN und  $\text{CH}_3$ ),

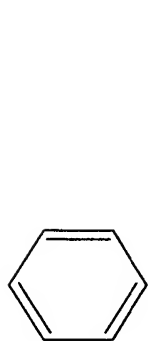
einem Polyinrest SUS-2 mit alternierenden Dreifachbindungen:



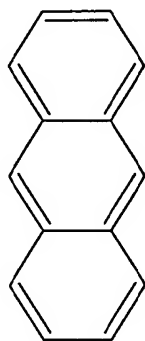
SUS-2

wobei  $z_2$  eine ganze positive Zahl (vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1) ist,

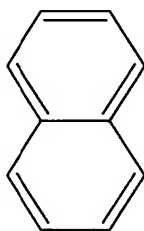
einem Rest SUS-3, bei dem es sich um eine  $\pi$ -verzweigte aromatische Einheit mit  $(4n + 2)$   $\pi$ -Elektronen handelt, vorzugsweise eine der Strukturen SUS-3-a, SUS-3-b und SUS-3-c:



SUS-3-a

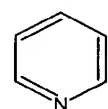


SUS-3-b

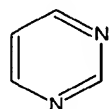


SUS-3-c

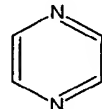
einem Rest SUS-4, bei dem es sich um eine  $\pi$ -verzweigte elektronenarme heteroaromatische Einheit handelt, vorzugsweise einen Rest SUS-4-a, SUS-4-b, SUS-4-c, SUS-4-d und SUS-4-e



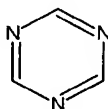
SUS-4-a



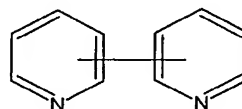
SUS-4-b



SUS-4-c

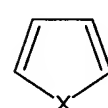


SUS-4-d

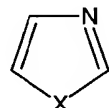


SUS-4-e

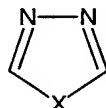
einem Rest SUS-5, bei dem es sich um eine  $\pi$ -verzweigte elektronenreiche heteroaromatische Einheit handelt, vorzugsweise einen Rest SUS-5-a, SUS-5-b oder SUS-5-c



SUS-5-a



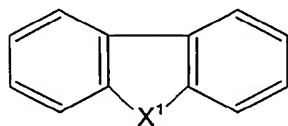
SUS-5-b



SUS-5-c

wobei X ausgewählt wird aus O, S und Se und

einem Rest SUS-6, bei dem es sich um eine  $\pi$ -verzweigte elektronenreiche heteroaromatische Einheit mit zwei ankondensierten Benzolringen handelt,



SUS-6

wobei X¹ für ein Heteroatom steht, vorzugsweise für O, S, Se, NH oder N-Alkyl (wobei der Alkylrest vorzugsweise 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist), besonders bevorzugt für O oder S;  
als Einheit



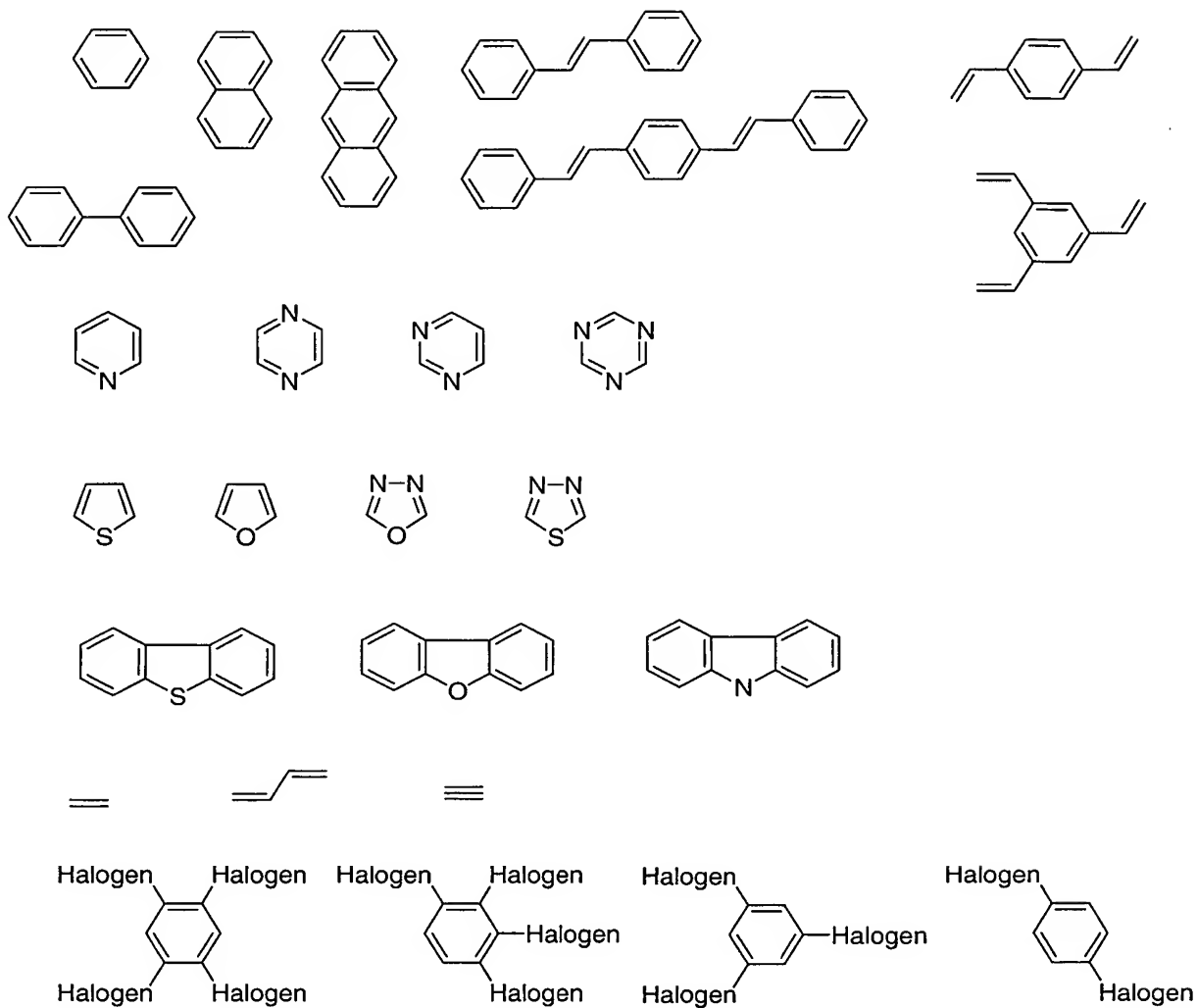
können auch Kombinationen der vorstehenden Reste SUS-1 bis SUS-6 verwendet werden, solange dabei die  $\pi$ -Konjugation in der Einheit



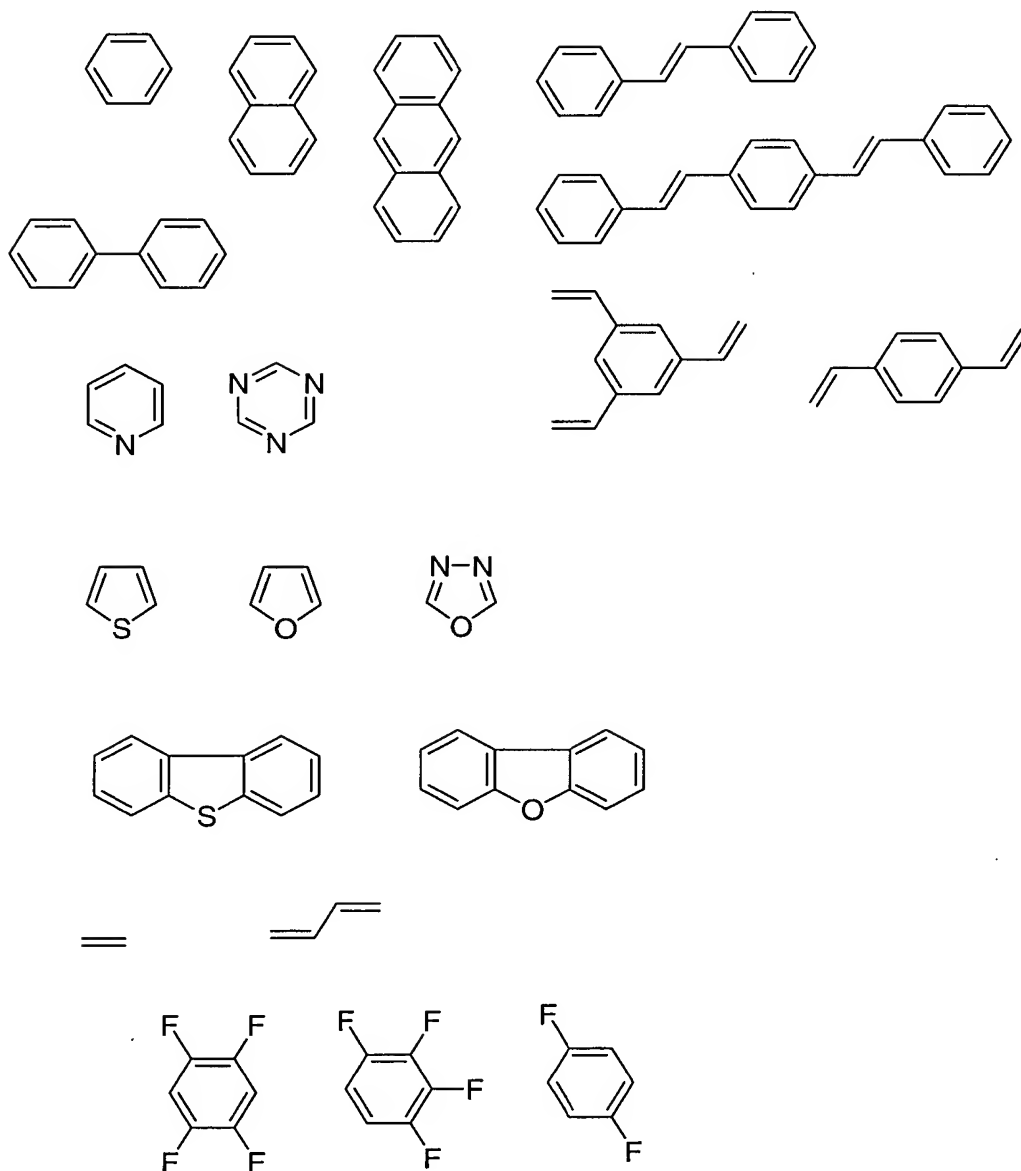
und des gesamten Systems (I) nicht verloren geht.

**[0052]** Die optionalen Substituenten R¹ sind in den Resten SUS-1 bis SUS-6 nicht gezeigt.

Besonders bevorzugt ist  $\pi_1$  :



Insbesondere bevorzugt ist  $\pi_1$  :



[0053] Die Einheiten

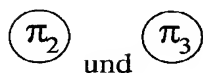
$\pi_2$  und  $\pi_3$

stellen vorzugsweise ebenfalls Strukturen SUS-1 bis SUS-6 dar; die optionalen Substituenten  $R^2$  und  $R^3$  sind nicht gezeigt. Besonders bevorzugt stehen

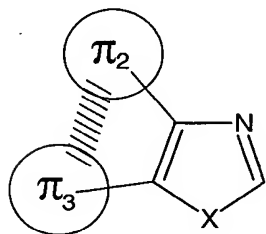
$\pi_2$  und  $\pi_3$

jeweils für gegebenenfalls substituierte Arylreste, insbesondere für Phenylgruppen, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit einem Halogenatom oder einem Rest  $NR^7$  (jedes  $R^7$  ist dabei vorzugsweise unabhängig ausgewählt aus Alkyl und Aryl) substituiert sind.

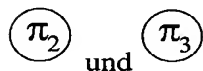
[0054] Verbindungen mit einer kovalenten Bindung zwischen



gemäß



sind keine erfindungsgemäßen Sensibilisatoren; die Wechselwirkung zwischen



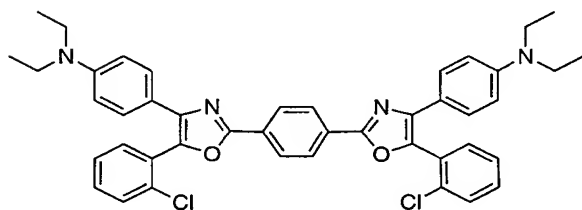
resultiert in Chromophoren, die nicht zu einem hochempfindlichen Photosystem führen.

[0055] Die optionalen Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  werden unabhängig voneinander ausgewählt aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem Alkylrest (vorzugsweise  $C_1$ - $C_8$ ), einem Aralkylrest, einem Rest  $-NR^4R^5$  (wobei  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig aus Alkyl (vorzugsweise  $C_1$ - $C_8$ ), Aryl und Aralkyl ausgewählt werden) und einem Rest  $-OR^6$  (wobei  $R^6$  ausgewählt wird aus Alkyl (vorzugsweise  $C_1$ - $C_8$ ), Aryl und Aralkyl).

[0056] Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind die folgenden:

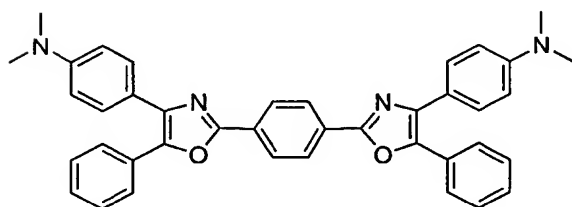
Sensibilisator 1:

4-(5-(2-Chlorphenyl)-2-(4-(5-(2-chlorphenyl)-4-(4-(diethylamino)phenyl)oxazol-2-yl)phenyl)oxazol-4-yl)-N,N-diethylbenzenamin



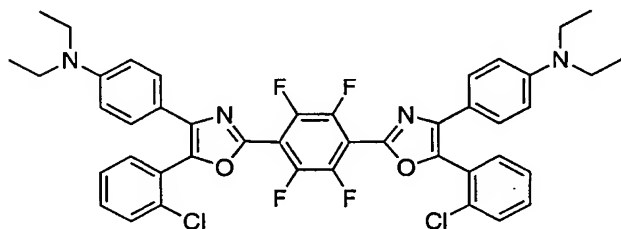
Sensibilisator 2:

4-(2-(4-(4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-phenyloxazol-2-yl)phenyl)-5-phenyloxazol-4-yl)-N,N-dimethylbenzenamin



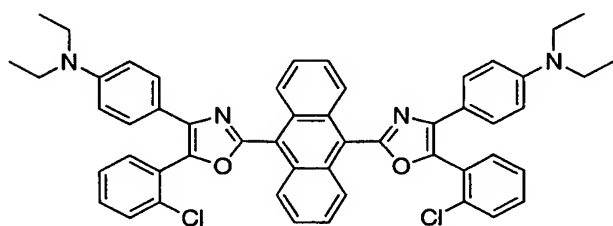
Sensibilisator 3:

4-(5-(2-Chlorphenyl)-2-(4-(5-(2-chlorphenyl)-4-(4-(diethylamino)phenyl)oxazol-2-yl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)oxazol-4-yl)-N,N-diethylbenzenamin



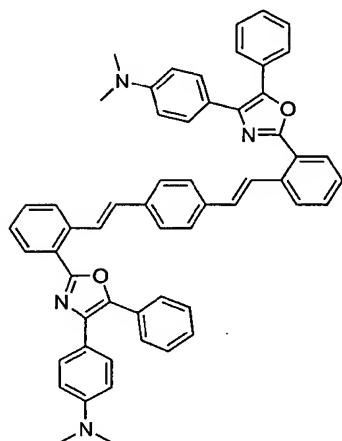
Sensibilisator 4:

4-(5-(2-Chlorphenyl)-2-(9-(5-(2-chlorphenyl)-4-(4-(diethylamino)phenyl)oxazol-2-yl)anthracen-10-yl)oxazol-4-yl)-N,N-diethylbenzenamin



Sensibilisator 5:

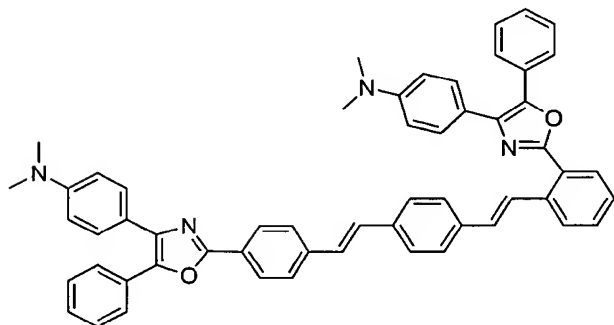
4-(2-(2-(((1E,13E)-4-((E)-2-(4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-phenyloxazol-2-yl)styryl)styryl)phenyl)-5-phenyloxazol-4-yl)-N,N-dimethylbenzenamin





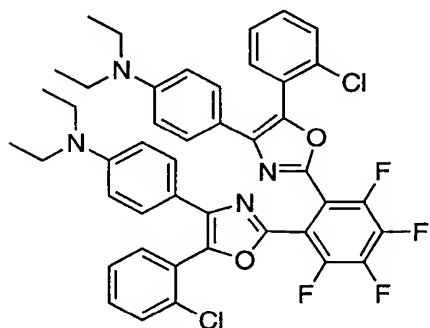
Sensibilisator 6:

4-(2-(4-((1E,13E)-4-((E)-2-(4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-phenyloxazol-2-yl)styryl)styryl)phenyl)-5-phenyloxazol-4-yl)-N,N-dimethylbenzenamin



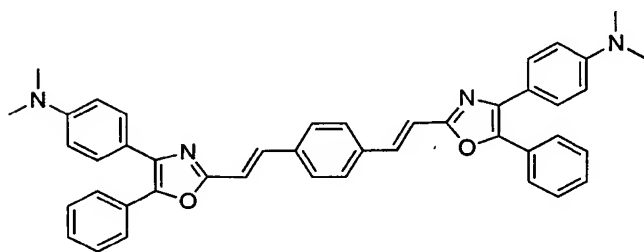
Sensibilisator 7:

4-(5-(2-Chlorphenyl)-(2-(2-(5-(2-chlorphenyl)-4-(4-(diethylamino)phenyl)oxazol-2-yl)-3,4,5,6-tetrafluorphenyl)oxazol-4-yl)-N,N-diethylbenzenamin



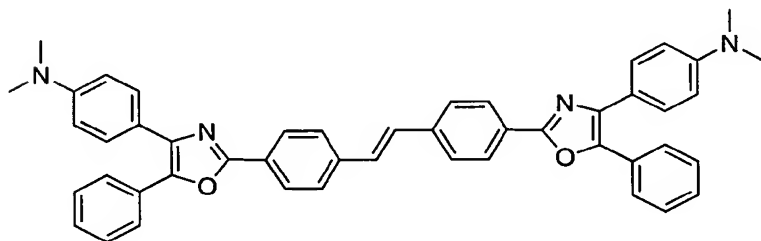
Sensibilisator 8:

4-(2-((1E,28E)-4-((E)-2-(4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-phenyloxazol-2-yl)vinyl)styryl)-5-phenyloxazol-4-yl)-N,N-dimethylbenzenamin



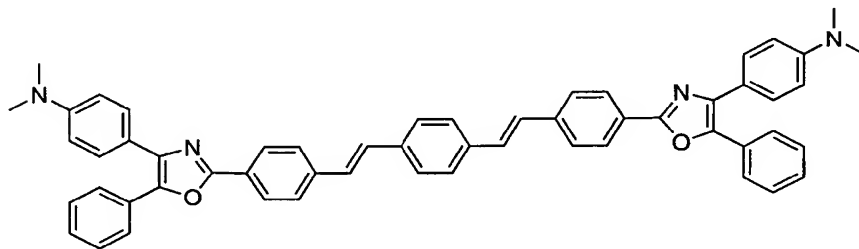
Sensibilisator 9:

(E)-4-(2-(4-(4-(4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-phenyloxazol-2-yl)styryl)phenyl)-5-phenyloxazol-4-yl)-N,N-dimethylbenzenamin



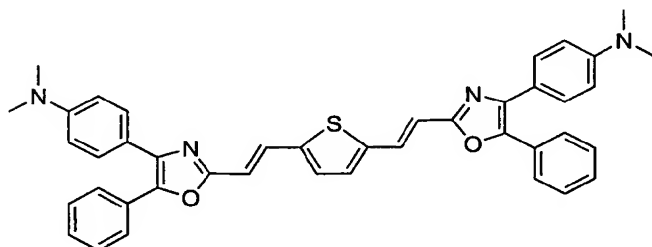
## Sensibilisator 10:

4-(2-(4-((1E,26E)-4-((E)-4-(4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-phenyloxazol-2-yl)styryl)styryl)phenyl)-5-phenyloxazol-4-yl)-N,N-dimethylbenzenamin



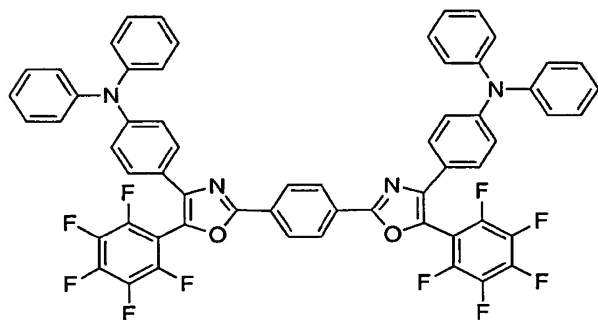
## Sensibilisator 11:

4-(2-((E)-2-(5-((E)-2-(4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-phenyloxazol-2-yl)vinyl)thiophen-2-yl)vinyl)-5-phenyloxazol-4-yl)-N,N-dimethylbenzenamin



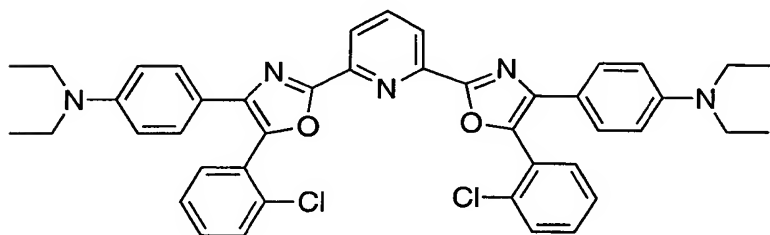
## Sensibilisator 12:

N-(4-(2-(4-(4-(4-(Diphenylamino)phenyl)-5-(perfluorophenyl)oxazol-2-yl)phenyl)-5-(perfluorophenyl)oxazol-4-yl)phenyl)-N-phenylbenzenamin



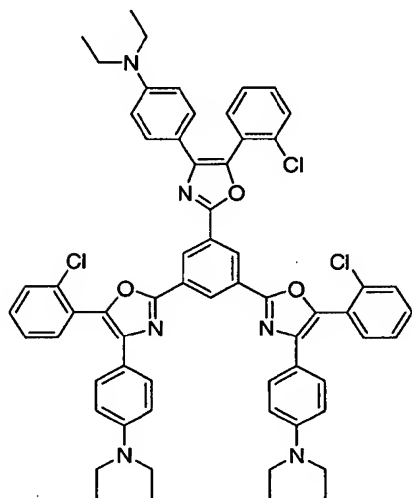
## Sensibilisator 13:

4-(5-(2-Chlorophenyl)-2-(6-(5-(2-chlorophenyl)-4-(4-(diethylamino)phenyl)oxazol-2-yl)pyridin-2-yl)oxazol-4-yl)-N,N-diethylbenzenamin



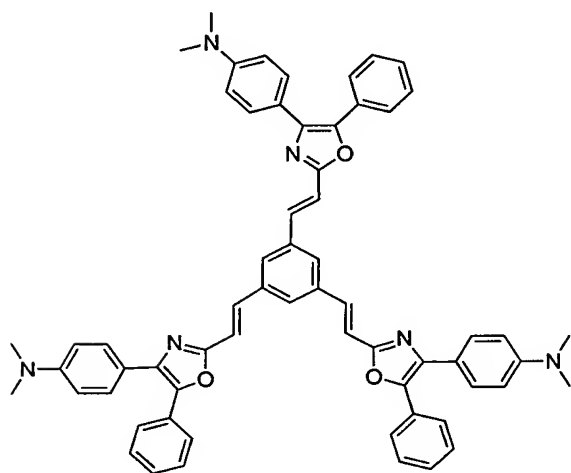
## Sensibilisator 14:

4-(2-(3,5-bis(5-(2-chlorophenyl)-4-(4-(diethylamino)phenyl)oxazol-2-yl)phenyl)-5-(2-chlorophenyl)oxazol-4-yl)-N,N-diethylbenzenamin



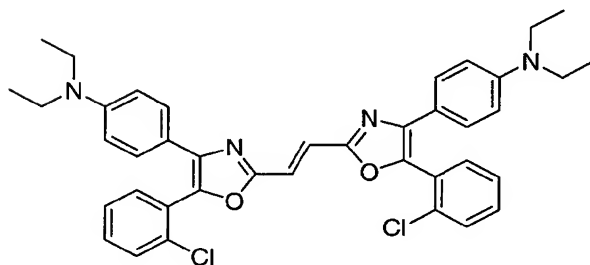
## Sensibilisator 15:

4-(2-((1E,9E,11E)-3,5-Bis((E)-2-(4-(4-(dimethylamino)phenyl)-5-phenyloxazol-2-yl)vinyl)styryl)-5-phenyloxazol-4-yl)-N,N-dimethylbenzenamin



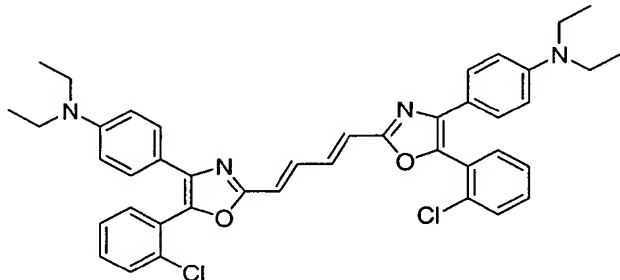
## Sensibilisator 16:

(E)-4-(5-(2-Chlorophenyl)-2-(2-(5-(2-chlorophenyl)-4-(4-(diethylamino)phenyl)oxazol-2-yl)vinyl)oxazol-4-yl)-N,N-diethylbenzenamin



## Sensibilisator 17:

4-(5-(2-Chlorphenyl)-2-((1E,3E)-4-(5-(2-chlorphenyl)-4-(4-(diethylamino)phenyl)oxazol-2-yl)buta-1,3-dienyl)oxazol-4-yl)-N,N-diethylbenzenamin



**[0057]** Die erfindungsgemäß eingesetzten Sensibilisatoren der Formel (I) zeigen eine gelbe bis grünliche starke Fluoreszenz.

**[0058]** Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der Formel (I) können nach dem Fachmann wohl bekannten Verfahren hergestellt werden, zum Beispiel analog zu dem in EP 0129059 A1 und US 3,257,203 beschriebenen Verfahren; die darin aufgezeigten Verfahren lassen sich durch entsprechende Variation der verwendeten Ausgangsprodukte auch für die Synthese dort nicht explizit beschriebener Verbindungen einsetzen.

**[0059]** Die Mehrfachsubstitution der ungesättigten Einheit



mit Oxazolderivaten, Thiazolderivaten und/oder Selenazolderivaten bewirkt eine wesentlich verbesserte Effizienz der Anregung, was durch eine wesentlich verbesserte Empfindlichkeit der strahlungsempfindlichen Beschichtung dokumentiert wird. Die in (I) angegebenen Substitutionsvariationen ermöglichen eine Variation der Lage der symmetrischen (z. B.  $A_g$ ) und unsymmetrischen (z. B.  $B_u$ ) angeregten Zustände in ihrer energetischen Lage. Dadurch wird die elektronische Kopplung dieser symmetrisch verschiedenen angeregten Zustände untereinander verstärkt. Dieses ist von Vorteil für Ein- und Zweiphotonenanregung.

**[0060]** Die Sensibilisatoren werden in Kombination mit einem oder mehreren Coinitiatoren verwendet.

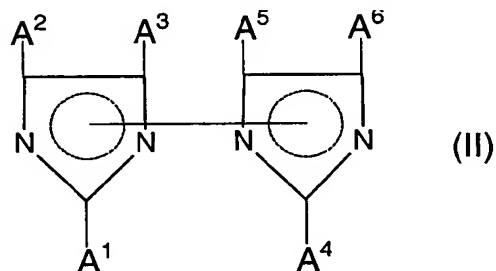
**[0061]** Die Menge des/r Sensibilisators(en) ist nicht besonders beschränkt, liegt aber vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 25 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt bzw. das Trockenschichtgewicht einer aus der Zusammensetzung hergestellten Beschichtung, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 15 Gew.-%.

**[0062]** Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem Coinitiator eine Verbindung verstanden, die bei Bestrahlung im Wesentlichen selbst nicht absorbieren kann, aber gemeinsam mit den erfindungsgemäß verwendeten strahlungsabsorbierenden Sensibilisatoren Radikale bildet. Erfindungsgemäß werden die Coinitiatoren ausgewählt aus Oniumverbindungen, wie z. B. Ammonium-, Diazonium-, Sulfonium-, Iodonium- und N-Alkoxypyridiniumsalzen; N-Arylglycinen und Derivaten davon (z. B. N-Phenylglycin); aromatischen Sulfonylhalogeniden; Trihalogenmethylarylsulfonen; Imiden wie N-Benzoyloxyphthalimid; Diazosulfonaten; 9,10-Dihydroanthracenderivaten; N-Aryl-, S-Aryl- oder O-Aryl-Polycarbonsäuren mit mindestens 2 Carboxylgruppen, von denen mindestens eine an das Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom der Aryleinheit gebunden ist (z. B. Anilindiesigsäure und Derivate davon und andere in US 5629354 A beschriebene Coinitiatoren); Hexaarylbiimidazolen; Thiolverbindungen (z. B. Mercaptobenzthiazol, Mercaptobenzimidazol und Mercaptotriazol); 1,3,5-Triazinderivaten mit 1 bis 3  $CX_3$ -Gruppen (wobei jedes X unabhängig voneinander aus einem Chlor- und einem Bromatom ausgewählt wird, vorzugsweise ein Chloratom ist), wie z. B. 2-Phenyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2,4,6-Tris(trichlormethyl)-s-triazin, 2-Methyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(Styryl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(p-Methoxy-styryl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(4-Methoxy-naphtho-1-yl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(4-Ethoxy-naphtho-1-yl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin und 2-[4-(2-Ethoxyethyl)-naphtho-1-yl]-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin; Oximether und Oximester, wie zum Beispiel solche, die sich von Benzoin ableiten; Metallocenen (vorzugsweise Titanocene, und besonders bevorzugt solche mit 2 fünfgliedrigen Cyclopentadienylgruppen, wie z. B. Cyclopentadienylgruppen und ein oder zwei sechsgliedrigen aromatischen Resten mit mindestens einem ortho-Fluoratom und gegebenenfalls außerdem einer Pyrrolgruppe, wie Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]titanium und Dicyclopentadienbis-2,4,6-trifluor-

phenyl-titan oder -zirkon); Acylphosphinoxiden, Diacylphosphinoxiden und Peroxiden (z. B. die in EP 1 035 435 A1 als Aktivator vom Typ eines organischen Peroxides aufgelisteten).

**[0063]** Bevorzugte Coinitiatoren sind Hexaarylbiimidazole und Oniumverbindungen sowie Gemische davon.

**[0064]** Geeignete Hexaarylbiimidazole können zum Beispiel durch die folgende Formel (II) wiedergegeben werden:



wobei A¹-A⁶ substituierte oder unsubstituierte C₅-C₂₀ Arylreste sind, die gleich oder verschieden sind und bei denen im Ring ein oder mehrere C-Atome gegebenenfalls durch Heteroatome, ausgewählt aus O, N und S, ersetzt sein können. Als Substituenten der Arylreste sind solche möglich, die die lichtinduzierte Dissoziation zu Triarylbiimidazolyl-Radikalen nicht behindern, z. B. Halogenatome (Fluor, Chlor, Brom, Jod), -CN, C₁-C₆ Alkylreste (gegebenenfalls mit ein oder mehreren Substituenten, ausgewählt aus Halogenatomen, -CN und -OH), C₁-C₆ Alkoxy, C₁-C₆ Alkylthio, (C₁-C₆ Alkyl)sulfonyl.

**[0065]** Bevorzugte Arylreste sind substituierte und unsubstituierte Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, Furyl- und Thienylreste. Besonders bevorzugt sind substituierte und unsubstituierte Phenylreste; insbesondere bevorzugt sind halogensubstituierte Phenylreste.

**[0066]** Beispiele sind:

2,2'-Bis(bromphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(p-carboxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)-biimidazol,  
 2,2'-Bis(p-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)-biimidazol,  
 2,2'-Bis(p-cyanophenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)-biimidazol,  
 2,2'-Bis(2,4-dichlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(2,4-dimethoxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(o-ethoxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(m-fluorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(o-fluorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(p-fluorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(o-hexoxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(o-hexylphenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)-biimidazol,  
 2,2'-Bis(3,4-methylenedioxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(m-methoxyphenyl)-biimidazol,  
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetrakis[m-(betaphenoxy-ethoxyphenyl)]-biimidazol,  
 2,2'-Bis(2,6-dichlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(o-methoxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(p-methoxyphenyl)-4,4'-bis(o-methoxyphenyl)-5,5'-diphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(o-nitrophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(p-phenylsulfonylphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(p-sulfamoylphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(2,4,5-trimethylphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Di-4-biphenyl-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Di-1-naphthyl-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)-biimidazol,  
 2,2'-Di-9-phenanthryl-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)-biimidazol,  
 2,2'-Diphenyl-4,4',5,5'-tetra-4-biphenylbiimidazol,  
 2,2'-Diphenyl-4,4',5,5'-tetra-2,4-xylylbiimidazol,  
 2,2'-Di-3-pyridyl-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Di-3-thienyl-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Di-o-tolyl-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,

2,2'-Di-p-tolyl-4,4'-di-o-tolyl-5,5'-diphenylbiimidazol,  
 2,2'-Di-2,4-xylyl-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2',4,4',5,5'-Hexakis(p-benylthiophenyl)-biimidazol,  
 2,2',4,4',5,5'-Hexa-1-naphthylbiimidazol,  
 2,2',4,4',5,5'-Hexaphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(2-nitro-5-methoxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(o-nitrophenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(m-methoxyphenyl)-biimidazol,  
 2,2'-Bis(2-chlor-5-sulfophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2',5-Tris(2-chlorphenyl)-4-(3,4-dimethoxyphenyl)-4,5'diphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(p-fluorphenyl)-biimidazol,  
 2,2'-Bis(o-bromphenyl)-4,4',5,5'-tetra(p-iodphenyl)-biimidazol,  
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(p-chloronaphthyl)-biimidazol,  
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(p-chlorphenyl)-biimidazol,  
 2,2'-Bis(o-bromphenyl)-4,4',5,5'-tetra(p-chlor-p-methoxyphenyl)-biimidazol,  
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(o,p-dichlorphenyl)-biimidazol,  
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(o,p-dibromphenyl)-biimidazol,  
 2,2'-Bis(o-bromphenyl)-4,4',5,5'-tetra(o,p-dichlorphenyl)-biimidazol oder  
 2,2'-Bis(o,p-dichlorphenyl)-4,4',5,5',-tetra(o,p-dichlorphenyl)-biimidazol.

**[0067]** Geeignete Hexaarylbiimidazole sind z. B. in US 4,565,769 und US 3,445,232 beschrieben und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, wie z. B. die oxidative Dimerisierung von Triarylbiimidazolen.

**[0068]** Geeignete Oniumsalze sind z. B. in US 5,086,086 A beschrieben. Bevorzugte Oniumsalze sind solche, bei denen das Oniumkation ausgewählt ist aus Iodonium, Sulfonium, Phosphonium, Oxyulfoxonium, Oxyulfoxonium, Sulfoxonium, Ammonium, Diazonium, Selenonium, Arsenonium und N-substituierten N-heterocyclischen Oniumkationen, bei denen N mit einem gegebenenfalls substituierten Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Aryl substituiert ist.

**[0069]** Das Anion des Oniumsalzes kann z. B. Chlorid sein oder ein nicht-nucleophiles Anion, wie Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat, Hexafluoroantimonat, Triflat, Tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Pentafluorethylsulfonat, p-Methyl-benzylsulfonat, Ethylsulfonat, Trifluormethylacetat und Pentafluorethylacetat.

**[0070]** Typische Oniumsalze, die als Coinitiatoren verwendet werden können, sind beispielsweise Diphenyliodoniumchlorid, Diphenyliodonium-hexafluorophosphat, Diphenyliodonium-hexafluorophosphat, Diphenyliodonium-hexafluoroantimonat, 4,4'-Dicumyliodonium-chlorid, 4,4'-Dicumyliodonium-hexafluorophosphat, N-Methoxy- $\alpha$ -picolinium-p-toluolsulfonat, 4-Methoxybenzol-diazonium-tetrafluoroborat, 4,4'-Bis-dodecylphenyliodonium-hexafluorophosphat, 2-Cyanoethyl-triphenylphosphoniumchlorid, Bis-[4-diphenylsulfoniumphenyl]sulfid-bis-hexafluorophosphat, Bis-4-dodecylphenyliodonium-hexafluoroantimonat und Triphenylsulfonium-hexafluoroantimonat.

**[0071]** In der vorliegenden Erfindung kann einer der vorstehenden Coinitiatoren oder ein Gemisch davon eingesetzt werden.

**[0072]** Die Menge des/r Coinitiators(en) ist nicht besonders beschränkt, liegt aber vorzugsweise bei 0,2 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 15 Gew.-%.

**[0073]** Gegebenenfalls kann die strahlungsempfindliche Beschichtung der vorliegenden Erfindung außerdem ein alkalilösliches Bindemittel oder Bindemittelgemisch enthalten. Das Bindemittel wird vorzugsweise ausgewählt aus Polyvinylacetalen, Acrylpolymeren, Polyurethanen und deren Copolymeren. Es ist bevorzugt, dass das Bindemittel Säuregruppen enthält, besonders bevorzugt Carboxylgruppen. Am meisten bevorzugt sind Acrylpolymere. Bindemittel mit Säuregruppen weisen vorzugsweise eine Säurezahl im Bereich von 20 bis 180 mg KOH/g Polymer auf. Gegebenenfalls kann das Bindemittel Gruppierungen enthalten, die in der Lage sind, eine Cycloaddition (z. B. 2 + 2 Photocycloaddition) zu durchlaufen. Die Menge des Bindemittels ist nicht besonders beschränkt und liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%.

**[0074]** Die strahlungsempfindliche Beschichtung kann außerdem kleine Mengen eines Thermopolymerisationsinhibitors enthalten. Geeignete Beispiele für Inhibitoren der unerwünschten Thermopolymerisation sind z.

B. Hydrochinon, p-Methoxyphenol, Di-t-butyl-p-cresol, Pyrrogallol, t-Butylcatechol, Benzochinon, 4,4'-Thio-bis-(3-methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-t-butylphenol) und N-Nitrosophenylhydroxylaminsalze. Die Menge des nicht absorbierbaren Polymerisationsinhibitors in der strahlungsempfindlichen Beschichtung beträgt vorzugsweise 0 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-%. Vielfach gelangen solche Inhibitoren über kommerzielle Monomere oder Oligomere in die strahlungsempfindliche Beschichtung und werden daher nicht ausdrücklich ausgewiesen.

**[0075]** Außerdem kann die erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Beschichtung Farbstoffe oder Pigmente zum Anfärben der Schicht enthalten (Kontrastfarbstoffe und -pigmente). Beispiele des Farbmittels sind z. B. Phthalocyaninpigmente, Azopigmente, Ruß und Titandioxid, Triarylmethanfarbstoffe, wie Ethylviolett und Kristallviolett, Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe und Cyaninfarbstoffe. Die Menge des Farbmittels beträgt vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%.

**[0076]** Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der gehärteten Schicht kann die strahlungsempfindliche Beschichtung außerdem weitere Additive wie Weichmacher oder anorganische Füllstoffe enthalten. Geeignete Weichmacher umfassen z. B. Dibutylphthalat, Dioctylphthalat, Didodecylphthalat, Dioctyladipat, Dibutylsebakat, Triacetylgerin und Tricresylphosphat. Die Menge an Weichmacher ist nicht besonders beschränkt, beträgt jedoch vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,25 bis 5 Gew.-%. Geeignete anorganische Füllstoffe sind z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ ; sie liegen vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, vor, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%.

**[0077]** Die strahlungsempfindliche Beschichtung kann außerdem bekannte Kettenübertragungsmittel enthalten. Sie werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, verwendet, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%.

**[0078]** Außerdem kann die strahlungsempfindliche Beschichtung Leucofarbstoffe enthalten, wie z. B. Leukokristallviolett und Leucomalachitgrün. Ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%.

**[0079]** Des Weiteren kann die strahlungsempfindliche Beschichtung oberflächenaktive Mittel (Verlaufshilfsmittel) enthalten. Geeignete Beispiele sind siloxanhaltige Polymere, fluorhaltige Polymere und Polymere mit Ethylenoxid- und/oder Propylenoxidgruppen. Ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%.

**[0080]** Belichtungsindikatoren, wie z. B. 4-Phenylazodiphenylamin, können ebenfalls als optionale Bestandteile der strahlungsempfindlichen Beschichtung vorhanden sein; ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht.

**[0081]** Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Elemente können z. B. Druckformvorläufer (insbesondere Vorläufer von Lithographiedruckplatten), Leiterplatten für integrierte Schaltungen oder Photomasken sein.

**[0082]** Insbesondere bei der Herstellung von Druckformvorläufern wird als Träger vorzugsweise ein dimensionsbeständiges platten- bzw. folienförmiges Material verwendet. Als ein solches dimensionsbeständiges Platten- bzw. Folienmaterial wird vorzugsweise eines verwendet, das bereits bisher als Träger für Drucksachen verwendet worden ist. Zu Beispielen für einen solchen Träger gehören Papier, Papier, das mit Kunststoffen (wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) beschichtet ist, eine Metallplatte oder -folie, wie z. B. Aluminium (einschließlich Aluminiumlegierungen), Zink- und Kupferplatten, Kunststofffilme aus beispielsweise Cellulosediacetat, Cellulosetriacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Cellulosenitrat, Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, Polycarbonat und Polyvinylacetat, und ein Laminat aus Papier oder einem Kunststofffilm und einem der obengenannten Metalle oder ein Papier/Kunststofffilm, der durch Aufdampfen metallisiert worden ist. Unter diesen Trägern ist eine Aluminiumplatte oder -folie besonders bevorzugt, da sie bemerkenswert dimensionsbeständig und billig ist und außerdem eine ausgezeichnete Haftung der Beschichtung zeigt. Außerdem kann eine Verbundfolie verwendet werden, bei der eine Aluminiumfolie auf einen Polyethylenterephthalatfilm auf laminiert ist.

**[0083]** Ein Metallträger, insbesondere ein Aluminiumträger, wird vorzugsweise mindestens einer Behandlung ausgewählt aus Aufrauung (z. B. durch Bürsten im trockenen Zustand, oder Bürsten mit Schleifmittel-Suspensionen).

sionen oder auf elektrochemischem Wege, z. B. mit einem Salzsäureelektrolyten), Anodisierung (z. B. in Schwefelsäure oder Phosphorsäure) und Hydrophilisierung unterworfen.

**[0084]** Zur Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften der Oberfläche des aufgerauten und gegebenenfalls anodisch in Schwefel- oder Phosphorsäure oxydierten Metallträgers kann dieser einer Nachbehandlung mit einer wässrigen Lösung von Natriumsilicat, Calciumzirkoniumfluorid, Polyvinylphosphonsäure oder Phosphorsäure unterworfen werden. Im Rahmen dieser Erfindung umfasst der Ausdruck "Träger" auch einen gegebenenfalls vorbehandelten Träger, der z. B. eine hydrophilisierende Schicht auf der Oberfläche aufweist.

**[0085]** Die Details der o. g. Substratvorbehandlung sind dem Fachmann hinlänglich bekannt.

**[0086]** Die strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung wird zur Herstellung eines strahlungsempfindlichen Elements mit üblichen Beschichtungsverfahren (z. B. Schleuderbeschichtung, Sprühbeschichtung, Tauchbeschichtung, Beschichtung mittels Rakel) auf die Oberfläche des Trägers aufgebracht. Es ist auch möglich, die strahlungsempfindliche Zusammensetzung auf beide Seiten des Trägers aufzubringen; es ist jedoch bevorzugt, dass bei den erfindungsgemäßen Elementen nur auf einer Seite des Trägers eine strahlungsempfindliche Beschichtung aufgebracht wird.

**[0087]** In der Regel wird die strahlungsempfindliche Zusammensetzung aus einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch aufgetragen.

**[0088]** Als Lösungsmittel sind niedere Alkohole (z. B. Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol), Glykoletherderivate (z. B. Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykoldimethylether, Propylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonomethyletheracetat, Ethylenglykolmonoethyletheracetat, Propylenglykolmonomethyletheracetat, Propylenglykolmonoethyletheracetat, Ethylenglykolmonoisopropyletheracetat, Ethylenglykolmonobutyletheracetat, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether), Ketone (z. B. Diacetonalkohol, Acetylaceton, Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Methyl-iso-butylketon), Ester (z. B. Methyllactat, Ethyllactat, Essigsäureethylester, 3-Methoxypropylacetat und Essigsäurebutylester), Aromate (z. B. Toluol und Xylol), Cyclohexan, 3-Methoxy-2-propanol, 1-Methoxy-2-propanol, Methoxymethoxyethanol,  $\gamma$ -Butyrolacton und dipolar aprotische Lösungsmittel (z. B. THF, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon) und Gemische davon geeignet. Der Feststoffgehalt des aufzubringenden strahlungsempfindlichen Gemisches hängt vom verwendeten Beschichtungsverfahren ab und beträgt vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%.

**[0089]** Das Trockenschichtgewicht der strahlungsempfindlichen Schicht beträgt vorzugsweise 0,5 bis 4 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt 0,8 bis 3 g/m<sup>2</sup>.

**[0090]** Das zusätzliche Aufbringen einer wasserlöslichen sauerstoff-sperrenden Deckschicht auf die strahlungsempfindliche Schicht kann von Vorteil sein. Zu den für die Deckschicht geeigneten Polymeren gehören u. a. Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol/Polyvinylacetatcopolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylacetatcopolymere, Polyvinylmethylether, ring-geöffnete Copolymere von Maleinsäureanhydrid und einem Comonomer wie Methylvinylether, Polyacrylsäure, Celluloseether, Gelatine etc.; bevorzugt ist Polyvinylalkohol. Vorzugsweise wird die Zusammensetzung für die sauerstoffsperrende Deckschicht in Form einer Lösung in Wasser oder einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel aufgebracht; auf jeden Fall wird das Lösungsmittel so ausgewählt, dass sich beim Aufbringen der Deckschichtzusammensetzung die bereits vorhandene strahlungsempfindliche Beschichtung im Wesentlichen nicht auflöst. Das Schichtgewicht der Deckschicht kann z. B. 0,1 bis 6 g/m<sup>2</sup> betragen, und besonders bevorzugt 0,5 bis 4 g/m<sup>2</sup>. Die erfindungsgemäßen Druckplattenvorläufer haben jedoch auch ohne Deckschicht exzellente Eigenschaften. Die Deckschicht kann auch Mattierungsmittel (d. h. organische oder anorganischen Partikel mit 2 bis 20  $\mu$ m Teilchengröße) enthalten, die bei Kontaktbelichtung die Planlage des Films erleichtern. Um die Haftung der Deckschicht auf der strahlungsempfindlichen Schicht zu verbessern, kann die Deckschicht Haftvermittler, wie z. B. Poly(vinylpyrrolidon)-poly(ethylenimin) und Poly(vinylimidazol), enthalten.

**[0091]** Geeignete Deckschichten sind z. B. in WO 99/06890 A1 beschrieben.

**[0092]** Die so hergestellten strahlungsempfindlichen Elemente werden in der dem Fachmann bekannten Weise mit Strahlung einer Wellenlänge von > 300 nm (vorzugsweise 350–450 nm) bildweise belichtet und anschließend mit einem handelsüblichen wässrigen alkalischen Entwickler entwickelt. Von besonderem Interesse sind als Strahlungsquelle UV-Laserdioden, die UV-Strahlung im Bereich um 405 nm emittieren (z. B. 405  $\pm$  10 nm). Nach dem bildweisen Belichten, d. h. vor dem Entwickeln, kann eine Wärmebehandlung bei 50 bis 180°C, vorzugsweise 90–150°C, vorgenommen werden. Die entwickelten Elemente können auf übliche Weise mit einem



Konservierungsmittel ("Gummierung") behandelt werden. Die Konservierungsmittel sind wässrige Lösungen von hydrophilen Polymeren, Netzmitteln und weiteren Zusätzen.

**[0093]** Es ist weiterhin günstig, für bestimmte Anwendungen (z. B. bei Druckplatten) die mechanische Festigkeit der nach der Entwicklung verbliebenen Beschichtungsteile durch eine Wärmebehandlung (sogenanntes „Einbrennen“) und/oder Kombination von Einbrennen und Flutbelichtung (z. B. mit UV-Licht) zu erhöhen. Dazu wird vor dieser Behandlung das entwickelte Element zunächst mit einer Lösung behandelt, die die Nichtbildstellen so schützt, dass die Wärmebehandlung keine Farbannahme dieser Bereiche hervorruft. Eine hierfür geeignete Lösung ist z. B. in US 4,355,096 beschrieben. Das Einbrennen wird bei einer Temperatur im Bereich von 150–250°C vorgenommen. Elemente, wie Druckplatten, die aus erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Elementen hergestellt wurden, zeigen jedoch auch ohne Wärmebehandlung hervorragende Eigenschaften. Wird sowohl eingebrannt als auch flutbelichtet, können die beiden Behandlungsschritte gleichzeitig oder nacheinander erfolgen.

**[0094]** Die strahlungsempfindlichen Elemente gemäß der vorliegenden Erfindung zeichnen sich durch ausgezeichnete Stabilität bei Gelblichtbedingungen, hohe Lichtempfindlichkeit und ausgezeichnetes Auflösungsvermögen bei gleichzeitig guter Lagerbeständigkeit aus. Im Falle von Druckplattenvorläufern zeigen die entwickelten Druckplatten ausgezeichnete Abriebbeständigkeit, wodurch hohe Auflagen möglich sind.

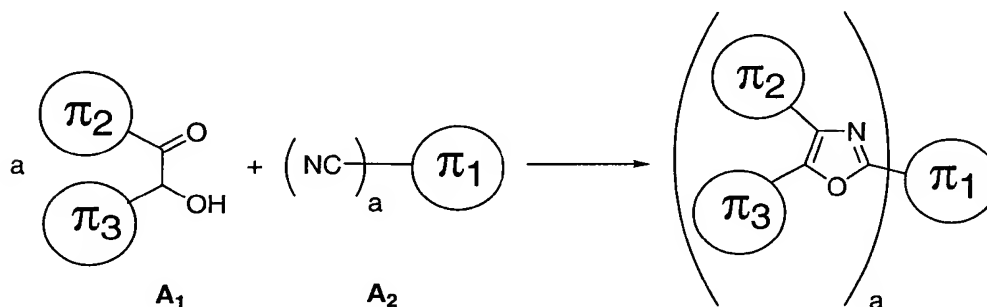
#### Ausführungsbeispiel

**[0095]** Die Erfindung wird an Hand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiele

#### Herstellung der Sensibilisatoren

**[0096]** Die Synthese der Oxazole erfolgt nach folgender Reaktionsgleichung:



**[0097]** Dazu werden  $a \times 100$  g Schwefelsäure (conc.) auf 60°C erwärmt ( $a \geq 2$ ). Zu dieser Lösung wird eine Mischung aus Acyloin  $A_1$  ( $a \times 0.03$  mol) und Nitril  $A_2$  ( $a \times 0.015$  mol) hinzugegeben. Die Temperatur sollte bei Zugabe 65°C nicht übersteigen. Nach Beendigung dieses Vorgangs wird noch 1,5 h bei 60°C gerührt und dann auf Eis gegossen. Mögliche Niederschläge werden abfiltriert. Das Filtrat wird dann mit 3N NaOH neutralisiert, wobei die Temperatur bei diesem Vorgang 10–15°C nicht überschreiten sollte. Anschließend wird das erhaltene Gemisch schwach basisch gemacht, wobei der endgültige pH-Wert von 10 nicht überschritten werden sollte. Der bei der Neutralisation ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, neutral gewaschen, getrocknet und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

#### Beispiele 1 bis 18 und Vergleichsbeispiele 1 bis 4

**[0098]** Eine elektrochemisch (in HCl) aufgeraute und anodisierte Aluminiumfolie wurde einer Behandlung mit einer wässrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure (PVPA) unterzogen und nach dem Trocknen mit einer Lösung beschichtet, die wie folgt zusammengesetzt war, und anschließend getrocknet:

1,02 g	eines Terpolymers hergestellt durch Polymerisation von 470 Gewichtsteilen Styrol, 336 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 193 Gewichtsteilen Methacrylsäure, 30%ige Lösung in Propylenglykolmonomethylether
0,1 g	Kayamer PM-2 (1 mol Phosphorsäure verestert mit 1,5 mol Hydroxyethylmethacrylat von Coa Corp. Ltd., Japan)
0,2 g	Mercapto-3-triazol
3,92 g	einer 80%igen Methylethylketon-Lösung eines Urethanacrylats hergestellt durch Umsetzung von Desmodur N 100® (erhältlich von Bayer) mit Hydroxyethylacrylat und Pentaerythrittriacrylat; Doppelbindungsgehalt: 0,5 Doppelbindungen pro 100 g, wenn alle Isocyanatgruppen komplett mit den Hydroxygruppen enthaltenen Acrylaten abreagiert haben
0,45 g	Di(trimethylolpropan)tetraacrylat
1,25 g	einer Dispersion in Propylenglykolmonomethylether enthaltend 7,25 Gew.-% Kupferphthalocyanin und 7,25 Gew.-% eines Polyvinylacetal-Bindemittels enthaltend 39,9 mol% Vinylalkoholgruppen, 1,2 mol% Vinylacetatgruppen, 15,4 mol% Acetalgruppen abgeleitet von Acetaldehyd, 36,1 mol% Acetalgruppen abgeleitet von Butyraldehyd und 7,4 mol% Acetalgruppen abgeleitet von 4-Formylbenzoesäure
Y g	Co-Initiator gemäß Tabelle 1
X g	Sensibilisator gemäß Tabelle 1
20 ml	Propylenglykolmonomethylether
16 ml	Methanol
25 ml	Methylethylketon

**[0099]** Die Lösung wurde filtriert, auf den lithographischen Träger aufgebracht und die Beschichtung 4 Minuten bei 90°C getrocknet. Das Trockenschichtgewicht der Photopolymerschicht betrug etwa 1,5 g/m<sup>2</sup>.

**[0100]** Die erhaltenen Proben wurden durch Beschichten mit einer wässrigen Lösung von Poly(vinylalkohol) (Airvol® 203, mit einem Hydrolysegrad von 88%) mit einer Deckschicht versehen; die Deckschicht wies nach dem Trocknen bei 90°C für 4 Minuten ein Trockenschichtgewicht von etwa 3 g/m<sup>2</sup> auf.

**[0101]** Der Druckplattenvorläufer wurde mit einer Wolframlampe mit einem Metallinterferenzfilter für 405 nm durch einen UGRA Graukeil belichtet, mit dem Ziel, mindestens eine Graukeilstufe zu erhalten. Unmittelbar nach dem Belichten wurde die Platte für 2 Minuten in einem Ofen bei 90°C erhitzt.

**[0102]** Anschließend wurde die belichtete Platte 30 Sekunden mit einer Entwicklerlösung behandelt, welche enthielt:

3,4 Gewichtsteile Rewopol NLS 28®  
 1,1 Gewichtsteile Diethanolamin  
 1,0 Gewichtsteile Texapon 842®  
 0,6 Gewichtsteile Nekal BX Paste®  
 0,2 Gewichtsteile 4-Toluolsulfonsäure und  
 93,7 Gewichtsteile Wasser

**[0103]** Anschließend wurde die Entwicklerlösung nochmals 30 Sekunden mit einem Tampon auf der Oberfläche verrieben und dann die gesamte Platte mit Wasser abgespült. Nach dieser Behandlung verblieben die belichteten Teile auf der Platte. Zur Beurteilung der Lichtempfindlichkeit wurde die Platte im nassen Zustand mit einer Druckfarbe eingeschwärzt.

**[0104]** Zur Beurteilung der Lagerbeständigkeit der Platten wurden die unbelichteten Druckplattenvorläufer 60 Minuten bei 90°C in einem Ofen gelagert, dann belichtet und wie vorstehend beschrieben entwickelt (Lagerbeständigkeitstest).

**[0105]** Zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte wurde eine bildgebende Schicht auf eine Aluminiumfolie wie vorstehend beschrieben aufgebracht, belichtet, erhitzt, entwickelt und nach dem Spülen mit Wasser die entwickelte Platte abgerieben und mit einer wässrigen Lösung von 0,5% Phosphorsäure und 6% Gummiarabikum gummiert. Die so hergestellte Platte wurde in eine Bogenoffsetdruckmaschine eingespannt und eine abrasive Druckfarbe (Offset S 7184<sup>®</sup>, enthaltend 10% Kaliumcarbonat) verwendet.

**[0106]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Beispiel	Art des Sensibilisators	Menge des Sensibilisators in g	Art des Cointiators	Menge des Cointiators in g	Belichtungsenergie bei 405nm <sup>1)</sup> ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	Belichtungsenergie bei 405nm <sup>2)</sup> ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	Druckergebnisse
1.	1	0,25	o-Cl-Habi <sup>3)</sup>	0,175	70	80	bis 50.000 Kopien kein Abrieb
2	2	0,25	o-Cl-Habi <sup>3)</sup>	0,175	80	110	bis 50.000 Kopien kein Abrieb
3	3	0,25	o-Cl-Habi <sup>3)</sup>	0,175	90	100	bis 50.000 Kopien kein Abrieb
4	4	0,40	o-Cl-Habi <sup>3)</sup>	0,175	150	170	bis 50.000 Kopien kein Abrieb
5	5	0,40	o-Cl-Habi <sup>3)</sup>	0,175	160	180	bis 50.000 Kopien kein Abrieb
6	6	0,40	o-Cl-Habi <sup>3)</sup>	0,175	140	170	bis 50.000 Kopien kein Abrieb
7	7	0,40	o-Cl-Habi <sup>3)</sup>	0,175	160	170	bis 50.000 Kopien kein Abrieb
8	8	0,25	o-Cl-Habi <sup>3)</sup>	0,175	90	110	bis 50.000 Kopien kein Abrieb
9	9	0,25	o-Cl-Habi <sup>3)</sup>	0,175	100	110	bis 50.000 Kopien kein Abrieb
10	10	0,25	o-Cl-Habi <sup>3)</sup>	0,175	85	100	bis 50.000 Kopien kein Abrieb
11	11	0,25	o-Cl-Habi <sup>3)</sup>	0,175	95	110	bis 50.000 Kopien kein Abrieb
12	12	0,25	o-Cl-Habi <sup>3)</sup>	0,175	75	90	bis 50.000 Kopien kein Abrieb
13	13	0,40	o-Cl-Habi <sup>3)</sup>	0,175	125	155	bis 50.000 Kopien kein Abrieb
14	14	0,25	o-Cl-Habi <sup>3)</sup>	0,175	85	95	bis 50.000 Kopien kein Abrieb
15	15	0,25	o-Cl-Habi <sup>3)</sup>	0,175	90	105	bis 50.000 Kopien kein Abrieb
16	16	0,25	o-Cl-Habi <sup>3)</sup>	0,175	135	145	bis 50.000 Kopien kein Abrieb
17	17	0,25	o-Cl-Habi <sup>3)</sup>	0,175	115	120	bis 50.000 Kopien kein Abrieb
18	1	0,25	Iodoniumsalz 1 <sup>6)</sup>	0,25	120	140	bis 50.000 Kopien kein Abrieb
19	1	0,25	Alkoxy-pyridiniumsalz 1 <sup>7)</sup>	0,225	140	160	bis 50.000 Kopien kein Abrieb
Vergleich 1A1 (EP 1349006)	UVITEX OB <sup>4)</sup>	0,15	o-Cl-Habi <sup>3)</sup>	0,175	190	230	sichtbarer Abrieb nach 15.000 Kopien
Vergleich 2A1 (EP 1349006)	Coumarin 1 <sup>5)</sup>	0,10	o-Cl-Habi <sup>3)</sup>	0,175	250	kein Bild erhalten	sichtbarer Abrieb nach 5.000 Kopien

1) Benötigte Energie, um bei einer frischen Platte eine Stufe eines UGRA Graukeils zu erhalten

2) Lagerbeständigkeitstest: Benötigte Energie, um bei einer Platte, die 60 Minuten bei 90°C gelagert worden ist, eine Stufe eines UGRA Graukeils zu erhalten

3) 2,2-Bis-(2-chlorphenyl)-4,5,4',5'-tetraphenyl-2'H-[1,2]biimidazolyl

4) 2,2'-(2,5-Thiophendiyl)bis(tert-butylbenzoxazol)

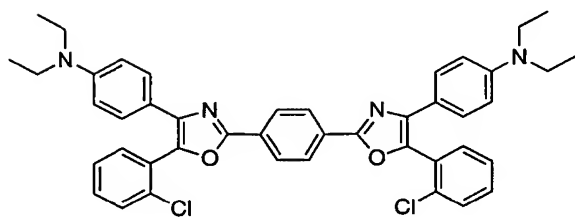
5) 7-(Diethylamino)-4-methyl-2H-chromen-2-on

6) Diphenyliodoniumchlorid

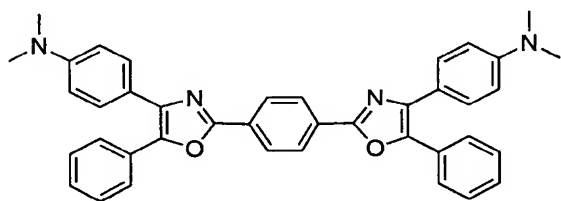
7) 4-Phenyl-1-methoxypyridinium

[0107] Sensibilisatoren, eingesetzt in den Beispielen:

1. 4-(5-(2-Chlorophenyl)-2-(4-(5-(2-chlorophenyl)-4-(4-(diethylamino)phenyl)oxazol-2-yl)phenyl)oxazol-4-yl)-N,N-diethylbenzenamin

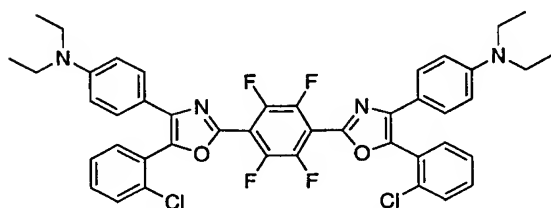


2. 4-(2-(4-(4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-phenyloxazol-2-yl)phenyl)-5-phenyloxazol-4-yl)-N,N-dimethylbenzenamin



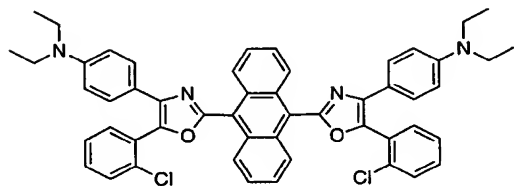
3.

- 4-(5-(2-Chlorophenyl)-2-(4-(5-(2-chlorophenyl)-4-(4-(diethylamino)phenyl)oxazol-2-yl)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)oxazol-4-yl)-N,N-diethylbenzenamin



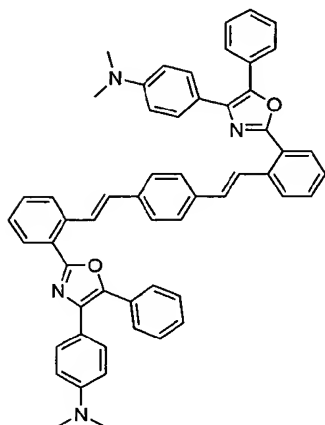
4.

- 4-(5-(2-Chlorophenyl)-2-(9-(5-(2-chlorophenyl)-4-(4-(diethylamino)phenyl)oxazol-2-yl)anthracen-10-yl)oxazol-4-yl)-N,N-diethylbenzenamin



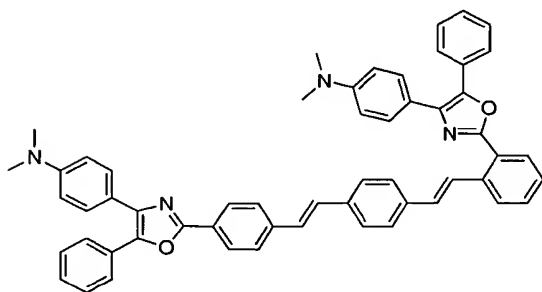
5.

4-(2-(2-((1E,13E)-4-((E)-2-(4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-phenyloxazol-2-yl)styryl)styryl)phenyl)-5-phenyloxazol-4-yl)-N,N-dimethylbenzenamin



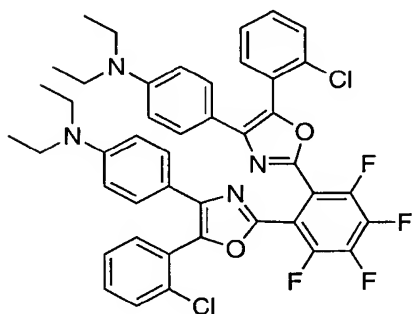
6.

4-(2-(4-((1E,13E)-4-((E)-2-(4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-phenyloxazol-2-yl)styryl)styryl)phenyl)-5-phenyloxazol-4-yl)-N,N-dimethylbenzenamin



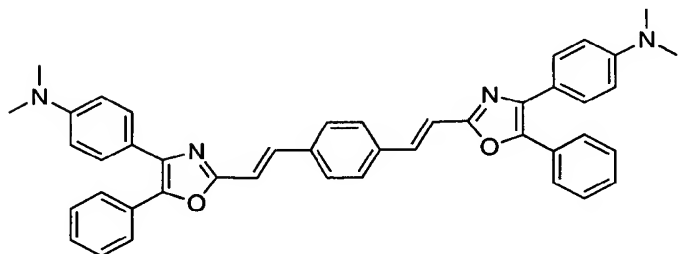
7.

4-(5-(2-Chlorphenyl)-(2-(2-(5-(2-chlorphenyl)-4-(4-(diethylamino)phenyl)oxazol-2-yl)-3,4,5,6-tetrafluorphenyl)oxazol-4-yl)-N,N-diethylbenzenamin

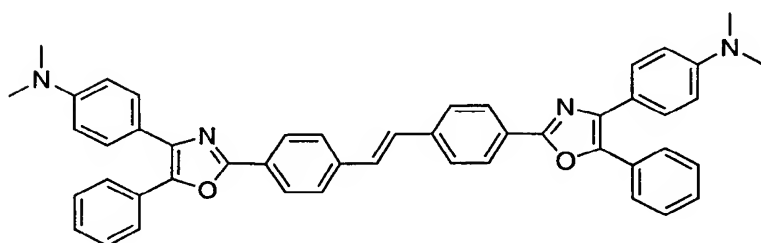


8.

4-(2-((1E,28E)-4-((E)-2-(4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-phenyloxazol-2-yl)vinyl)styryl)-5-phenyloxazol-4-yl)-N,N-dimethylbenzenamin

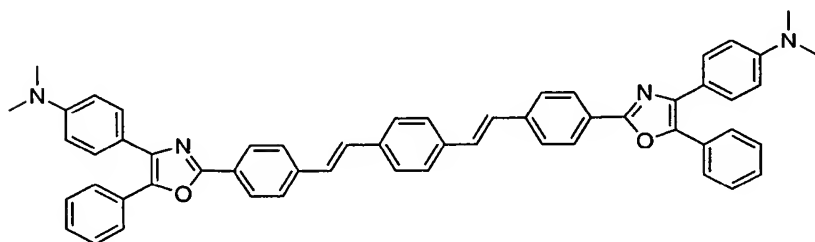


9. (E)-4-(2-(4-(4-(4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-phenyloxazol-2-yl)styryl)phenyl)-5-phenyloxazol-4-yl)-N,N-dimethylbenzenamin



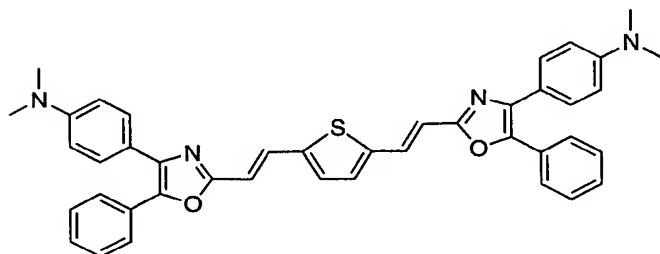
10.

4-(2-(4-((1E,26E)-4-((E)-4-(4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-phenyloxazol-2-yl)styryl)styryl)phenyl)-5-phenyloxazol-4-yl)-N,N-dimethylbenzenamin



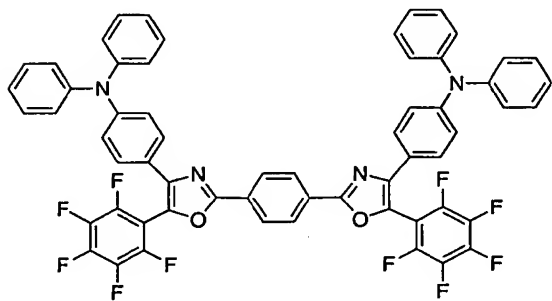
11.

4-(2-((E)-2-(5-((E)-2-(4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-phenyloxazol-2-yl)vinyl)thiophen-2-yl)vinyl)-5-phenyloxazol-4-yl)-N,N-dimethylbenzenamin



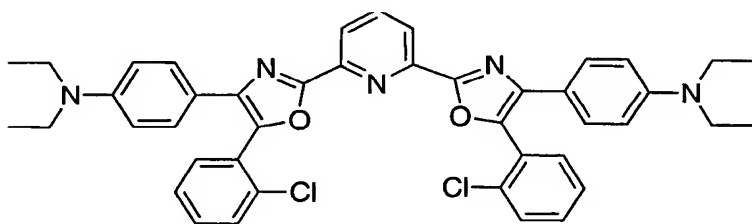
12.

N-(4-(2-(4-(4-(4-(Diphenylamino)phenyl)-5-(perfluorophenyl)oxazol-2-yl)phenyl)-5-(perfluorophenyl)oxazol-4-yl)phenyl)-N-phenylbenzenamin



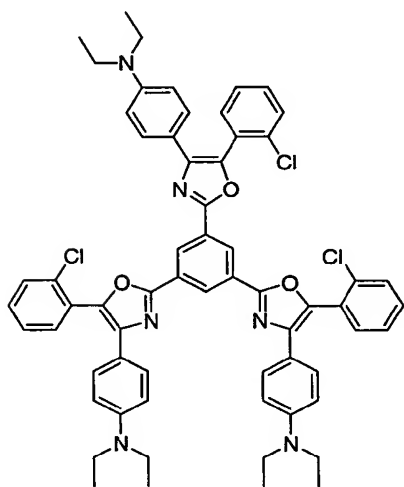
13.

4-(5-(2-Chlorophenyl)-2-(6-(5-(2-chlorophenyl)-4-(4-(diethylamino)phenyl)oxazol-2-yl)pyridin-2-yl)oxazol-4-yl)-N,N-diethylbenzenamin



14.

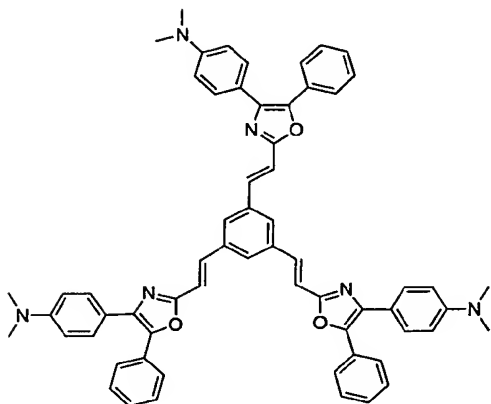
4-(2-(3,5-bis(5-(2-chlorophenyl)-4-(4-(diethylamino)phenyl)oxazol-2-yl)phenyl)-5-(2-chlorophenyl)oxazol-4-yl)-N,N-diethylbenzenamin



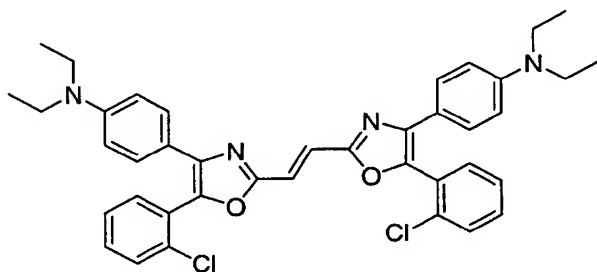


15.

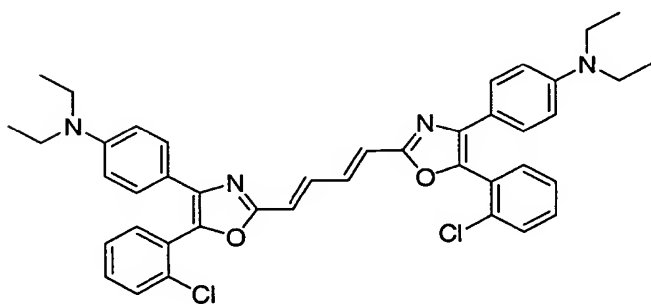
4-(2-((1E,9E,11E)-3,5-Bis((E)-2-(4-(4-(dimethylamino)phenyl)-5-phenyloxazol-2-yl)vinyl)styryl)-5-phenyloxazol-4-yl)-N,N-dimethylbenzenamin



16. (E)-4-(5-(2-Chlorphenyl)-2-(2-(5-(2-chlorphenyl)-4-(4-(diethylamino)phenyl)oxazol-2-yl)vinyl)oxazol-4-yl)-N,N-diethylbenzenamin



17. 4-(5-(2-Chlorphenyl)-2-((1E,3E)-4-(5-(2-chlorphenyl)-4-(4-(diethylamino) phenyl)oxazol-2-yl)buta-1,3-dienyl)oxazol-4-yl)-N,N-diethylbenzenamin



**[0108]** Es ist aus Tabelle 1 ersichtlich, dass durch Verwendung einer Kombination eines Sensibilisators der Formel (I) und eines Co-Initiators Druckplattenvorläufer mit hoher Empfindlichkeit und Lagerbeständigkeit erhalten werden, die zu Druckformen führen, die hohe Auflagen ermöglichen.

**[0109]** Zur Untersuchung der Gelblichtsicherheit wurden die Schichten der Beispiele 1 bis 19 und Vergleichsbeispiele 1 bis 2 mit einer Gelblichtröhre G10 der Firma Encapsulite mit einer Intensität von 100 lux\*min bestrahlt und anschließend auf 90°C erwärmt. Während sich Beispiele 1 bis 19 und Vergleichsbeispiel 1 rückstandslos entwickeln ließen, verblieben bei Vergleichsbeispiel 2 nach der Entwicklung Schichtrückstände, was ein Zeichen unzureichender Gelblichtstabilität ist.

**[0110]** Es wurden Beschichtungen hergestellt, wie in den Beispielen 1 bis 19 beschrieben. Die verwendeten Sensibilisatoren und Coinitiatoren sowie deren Mengen sind Tabelle 2 zu entnehmen.

**[0111]** Anschließend wurde eine 2-Photonen-Bestrahlung mit dem in Fig. 1 gezeigten Versuchsaufbau durchgeführt. In Fig. 1 sind ein Saphir-Laser **1**, die ausgesendeten Strahlen **2**, eine Sammellinse **3**, der Fokus **4** und die beschichtete Platte **5** gezeigt, wobei die Platte **5** in x-Richtung bewegt wird. Dieser vereinfachte Aufbau wurde gewählt, um zu zeigen, dass die erfindungsgemäß verwendeten Sensibilisatoren in der Lage sind, Bilder auf lithographischen Druckplattenvorläufern zu generieren.

**[0112]** Es wurde ein Ti-Saphir-Laser von Spectra-Physics verwendet, der die in Tabelle 2 angegebene Wellenlänge emittierte und mit einer Pulsbreite von 80 bis 130 fs, einer Wiederholungsrate von 80,2 MHz und einer durchschnittlichen Leistung von 250 mW arbeitete. Die Sammellinse fokussierte den Laserstrahl auf die beschichtete Platte, welche mit einer Geschwindigkeit von 100  $\mu\text{m/s}$  in x-Richtung bewegt wurde. Die Vorgehensweise wurde mehrere Male wiederholt, wobei immer in anderer Höhe (y-Richtung) angefangen wurde.

**[0113]** Die so bestrahlte Platte wurde anschließend, wie bei den Beispielen 1 bis 19 beschrieben, entwickelt. Eine ausgehärtete Beschichtung wird durch den Entwickler nicht entfernt; daher ist das Zurückbleiben von Beschichtungsteilen nach dem Entwickeln ein Hinweis dafür, dass eine 2-Photonen-initiierte Polymerisation stattgefunden hat.

Tabelle 2

Beispiel	Sensibilisator	Menge an Sensibilisator in g	Coinitiator	Menge an Coinitiator in g	Anregungswellenlänge [nm]	Gehärtetes unlösliches Photopolymer, erhalten nach Bestrahlung <sup>1)</sup>
20	1	0,5	o-Cl-Habi <sup>2)</sup>	0,25	760	ja
21	2	0,5	o-Cl-Habi <sup>2)</sup>	0,25	760	ja
22	3	0,5	o-Cl-Habi <sup>2)</sup>	0,25	760	ja
23	8	0,5	o-Cl-Habi <sup>2)</sup>	0,25	800	ja
24	10	0,5	o-Cl-Habi <sup>2)</sup>	0,25	800	ja
25	15	0,5	o-Cl-Habi <sup>2)</sup>	0,25	800	ja
Vergleich 3 A1 (EP 1349006)	Coumarin 1 <sup>3)</sup>	0,5	o-Cl-Habi <sup>2)</sup>	0,25	800	kein Bild erhalten
Vergleich 4 (US 6267913 B1)	4,4'-Dibutylamino-distyrylbenzol <sup>4)</sup>	0,5	o-Cl-Habi <sup>2)</sup>	0,25	730	kein Bild erhalten

1) Es wurde geprüft, ob gehärtete Photopolymerstellen nach der Bestrahlung auf der Platte sichtbar sind; dies ist eine qualitative Beurteilung, ob eine 2-Photonen-Photopolymerisation stattgefunden hat oder nicht

2) 2,2-Bis-(2-chlorphenyl)-4,5,4',5'-tetraphenyl-2'H-[1,2]imidazolyl

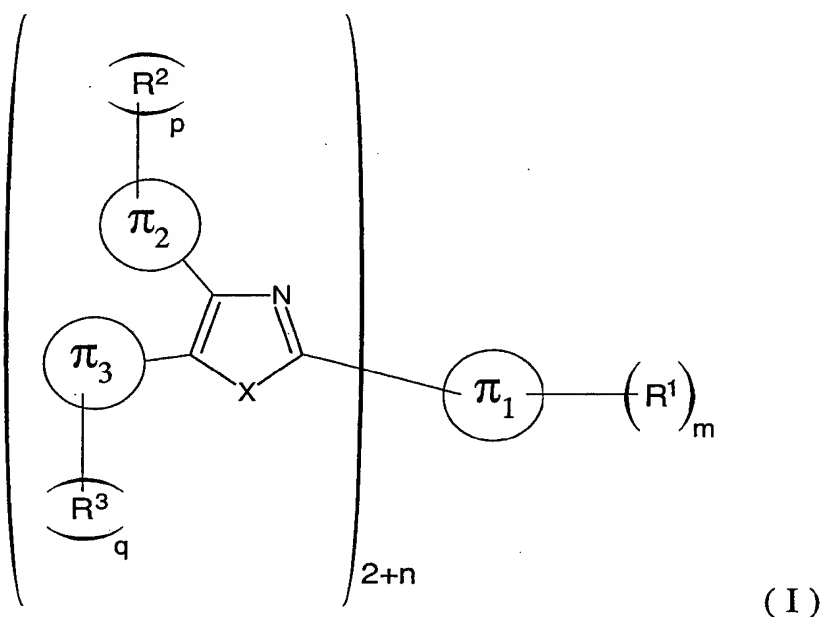
3) 7-(Diethylamino)-4-methyl-2H-chromen-2-on

4) 4-((1E,8E)-4-((E)-4-(Dibutylamino)styryl)styryl)-N,N-dibutylbenzenamin

## Patentansprüche

## 1. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung, umfassend

- (a) ein oder mehrere Arten Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mit jeweils mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, die einer radikalischen Polymerisation zugänglich ist,
- (b) mindestens einen Sensibilisator, und
- (c) mindestens einen Co-Initiator, der zusammen mit dem Sensibilisator (b) Radikale bildet und ausgewählt wird aus folgenden Verbindungsklassen: Metallocenen; 1,3,5-Triazinderivaten mit ein bis drei  $CX_3$  Gruppen, wobei X Chlor oder Brom ist; Peroxiden; Hexaarylbiimidazolen; Oximethern; Oximestern; N-Arylglycinen und Derivaten davon; Thiolverbindungen; N-Aryl-, S-Aryl- und O-Aryl-Polycarbonsäuren mit mindestens 2 Carboxylgruppen, von denen mindestens eine an das N-, S- oder O-Atom der Aryleinheit gebunden ist; Oniumsalzen; Alkyltriarylboraten; Benzoinethern; Benzoinestern; Trihalogenmethylarylsulfonen; Aminen; N,N-Dialkylamino-benzoesäureestern; aromatischen Sulfonylhalogeniden; Imiden; Diazosulfonaten; 9,10-Dihydroanthracenderivaten; Acylphosphinoxiden; Diacylphosphinoxiden;  $\alpha$ -Hydroxy- und  $\alpha$ -Amino-Acetophenonen;
- dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem mindestens einen Sensibilisator um eine Verbindung der Formel (I) handelt



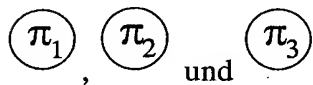
wobei

X ausgewählt wird aus O, S und Se;

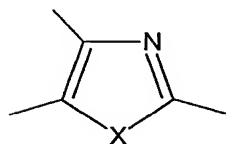
n für 0 oder eine ganze positive Zahl steht;

m, p und q unabhängig voneinander 0 oder eine ganze positive Zahl sind;

die  $\pi$ -Einheiten



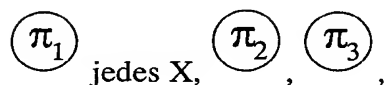
unabhängig voneinander ungesättigte Einheiten mit jeweils konjugiertem  $\pi$ -Elektronensystem sind, die kovalent an die heterocyclische Einheit



gebunden sind und zusammen mit dieser wiederum ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem bilden und jeder Rest  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem Alkylrest, einem Arylrest, einem Rest  $-NR^4R^5$  und einem Rest  $-OR^6$  ausgewählt wird, wobei

$R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander aus einem Alkylrest, Arylrest und Arylrest ausgewählt werden,

und wobei bei jedem der Substituenten von



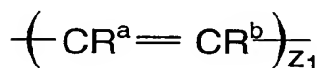
$R^2$ ,  $R^3$ , p und q unabhängig ausgewählt wird.

2. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, zusätzlich umfassend ein oder mehrere Additive, ausgewählt aus alkalilöslichen Bindemitteln, Thermopolymerisationsinhibitoren, Kontrastfarbstoffen und -pigmenten, Weichmachern, anorganischen Füllstoffen, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, oberflächenaktiven Mitteln, Belichtungsindikatoren und Verlaufmitteln.

3. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei

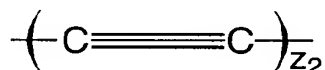


ausgewählt wird aus  
einem Polyenrest SUS-1 mit alternierenden Doppelbindungen



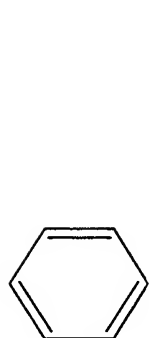
SUS-1

wobei  $z_1$  eine ganze positive Zahl ist und  $R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander ausgewählt werden aus H, Alkyl, Aryl, Halogen, -CN, -COOH und -COO-Alkyl,  
einem Polyinrest SUS-2 mit alternierenden Dreifachbindungen,

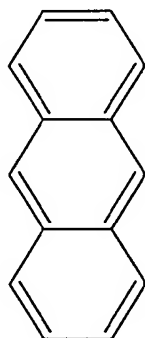


SUS-2

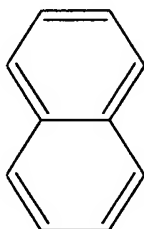
wobei  $z_2$  eine ganze positive Zahl ist,  
einem Rest SUS-3, bei dem es sich um eine  $\pi$ -verzweigte aromatische Einheit mit  $(4n + 2)$  n-Elektronen handelt, ausgewählt aus den Strukturen SUS-3-a, SUS-3-b und SUS-3-c:



SUS-3-a

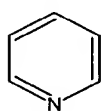


SUS-3-b

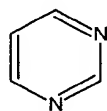


SUS-3-c

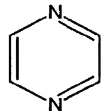
einem Rest SUS-4, bei dem es sich um eine  $\pi$ -verzweigte elektronenarme heteroaromatische Einheit handelt, ausgewählt aus SUS-4-a, SUS-4-b, SUS-4-c, SUS-4-d und SUS-4-e



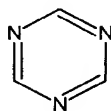
SUS-4-a



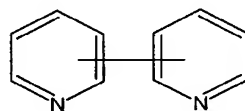
SUS-4-b



SUS-4-c



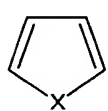
SUS-4-d



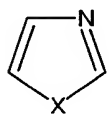
SUS-4-e

einem Rest SUS-5, bei dem es sich um eine  $\pi$ -verzweigte elektronenreiche heteroaromatische Einheit handelt,

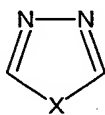
ausgewählt aus SUS-5-a, SUS-5-b und SUS-5-c



SUS-5-a



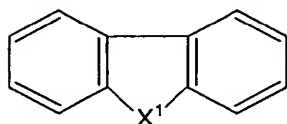
SUS-5-b



SUS-5-c

wobei X ausgewählt wird aus O, S und Se und

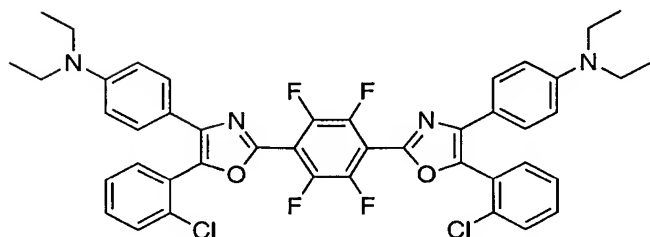
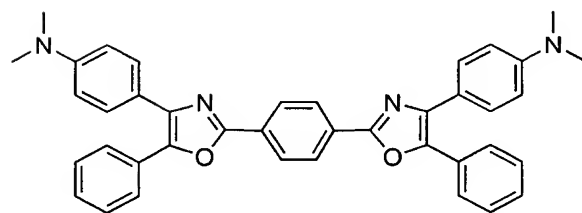
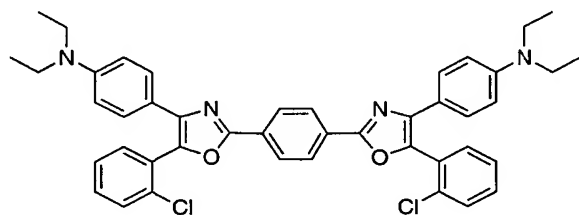
einem Rest SUS-6, bei dem es sich um eine  $\pi$ -verzweigte elektronenreiche heteroaromatische Einheit mit zwei ankondensierten Benzolringen handelt,

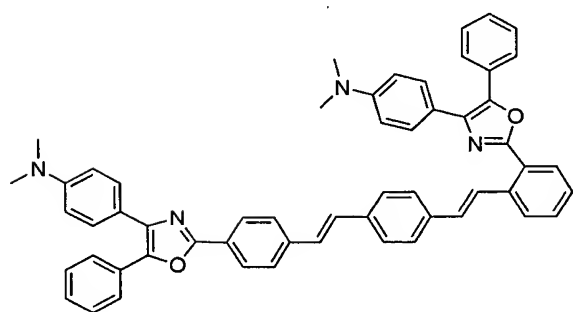
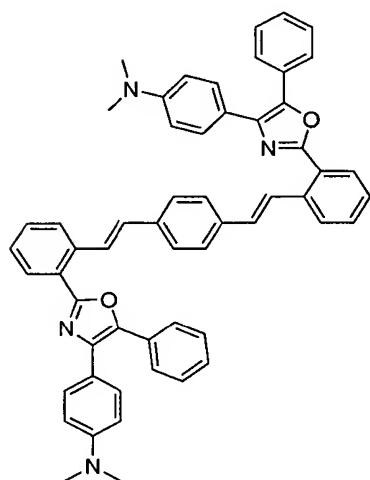
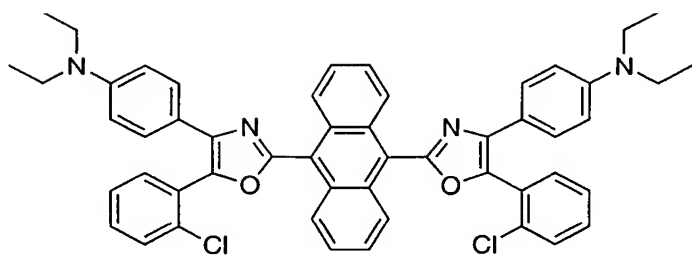


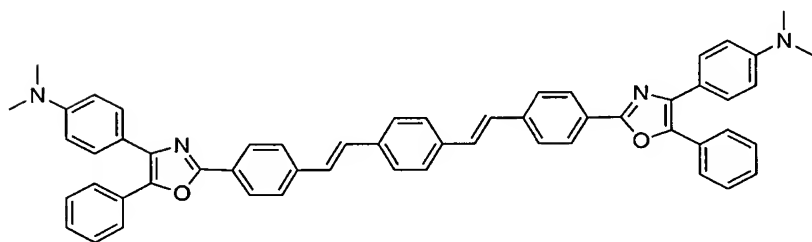
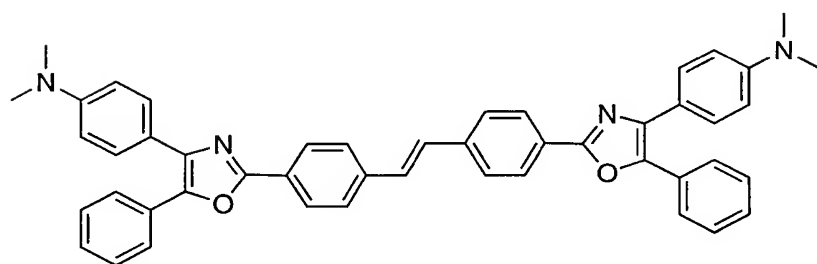
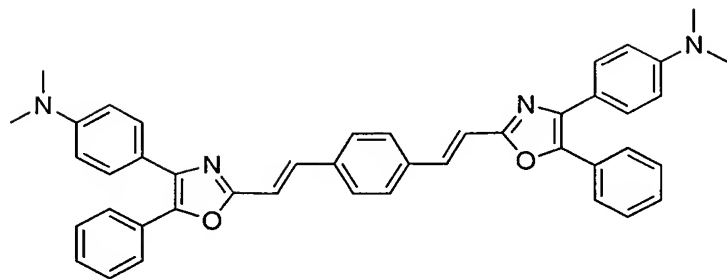
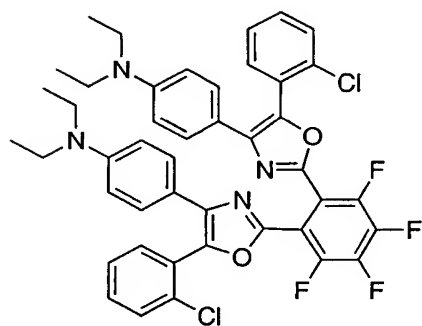
SUS-6

wobei X' für ein Heteroatom steht.

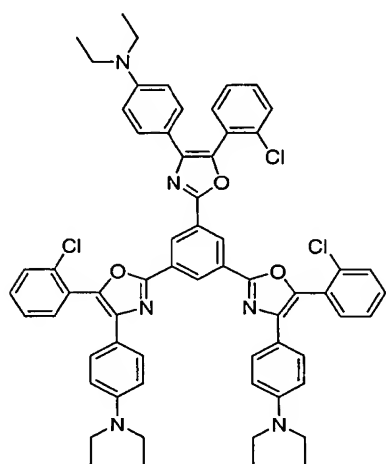
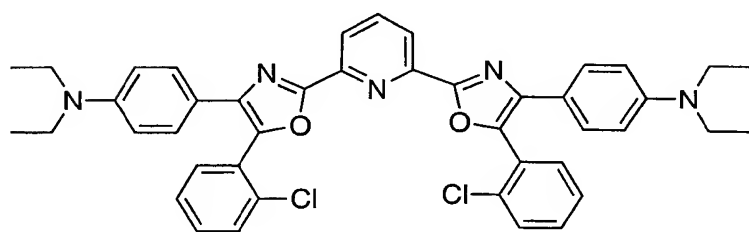
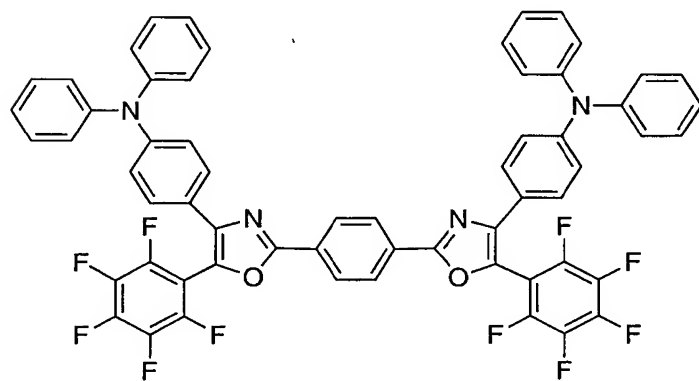
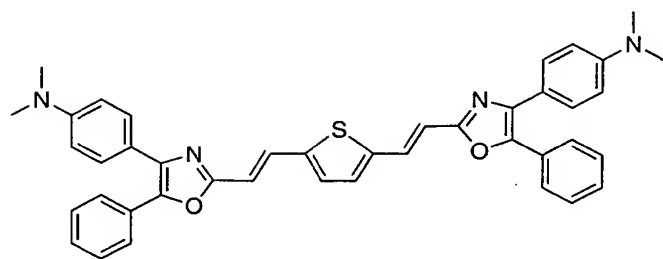
4. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, wobei der Sensibilisator ausgewählt wird aus

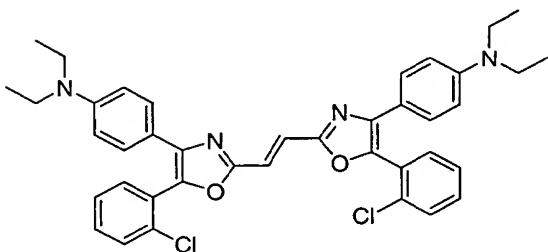
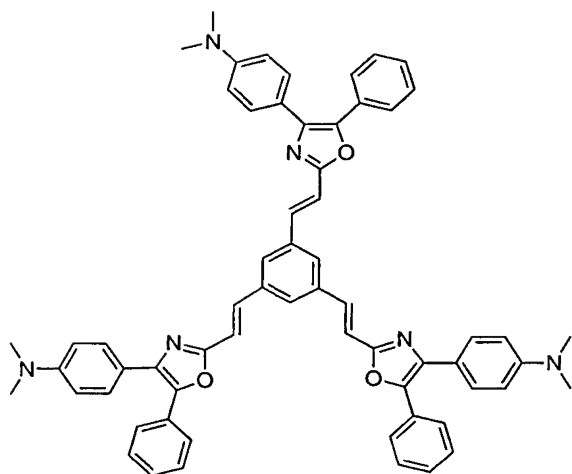




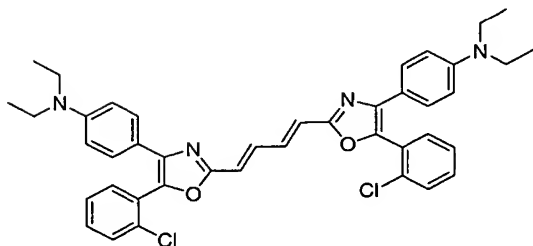








und



5. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Co-Initiator (c) aus Hexaarylbiimidazolen, Oniumverbindungen und Gemischen davon ausgewählt wird.

6. Strahlungsempfindliches Element, umfassend

(a) einen Träger und

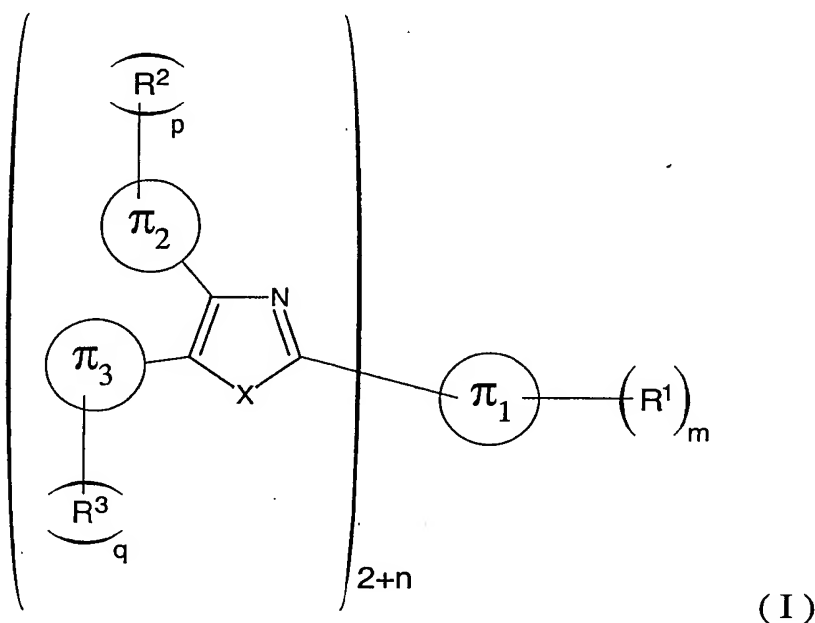
(b) eine auf den Träger aufgebrachte strahlungsempfindliche Beschichtung aus einer wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definierten Zusammensetzung.

7. Strahlungsempfindliches Element nach Anspruch 6, wobei es sich bei dem Träger um eine Aluminiumfolie oder -platte handelt.

8. Strahlungsempfindliches Element nach Anspruch 7, wobei die Aluminiumplatte oder -folie vor der Beschichtung mindestens einer Behandlung, ausgewählt aus Aufrauen, Anodisieren und Hydrophilisieren, unterzogen wurde.

9. Strahlungsempfindliches Element nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei das Element außerdem eine sauerstoffsperrende Deckschicht aufweist.

10. Verfahren zum Bebildern eines strahlungsempfindlichen Elements, umfassend
- (a) Bereitstellen eines wie in einem der Ansprüche 6 bis 9 definierten strahlungsempfindlichen Elements;
  - (b) bildweises Bestrahlen des Elements mit UV-Strahlung von  $> 300$  nm;
  - (c) Entfernen der nichtbestrahlten Bereiche der Beschichtung mit einem wässrigen alkalischen Entwickler.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei das in Schritt (b) erhaltene bestrahlte Element vor Schritt (c) erwärmt wird.
12. Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11, wobei das in Schritt (c) erhaltene entwickelte Element anschließend mindestens einer Behandlung ausgewählt aus Erwärmen und Flutbelichten unterzogen wird.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12, wobei die bildweise Bestrahlung mit UV-Strahlung einer Wellenlänge aus dem Bereich von 350–450 nm vorgenommen wird.
14. Bebildertes Element, erhältlich nach dem Verfahren von einem der Ansprüche 10 bis 13.
15. Bebildertes Element nach Anspruch 14, wobei es sich um eine Lithographie-Druckform handelt.
16. Verfahren zur Herstellung eines strahlungsempfindlichen Elements, umfassend
- (a) Bereitstellen eines vorbehandelten Trägers,
  - (b) Bereitstellen einer strahlungsempfindlichen Zusammensetzung, umfassend
    - (i) ein oder mehrere Arten Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mit jeweils mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, die einer radikalischen Polymerisation zugänglich ist,
    - (ii) mindestens einen Sensibilisator,
    - (iii) mindestens einen Co-Initiator, der zusammen mit dem Sensibilisator (b) Radikale bildet und ausgewählt wird aus folgenden Verbindungsklassen: Metallocenen; 1,3,5-Triazinderivaten mit ein bis drei  $CX_3$  Gruppen, wobei X Chlor oder Brom ist; Peroxiden; Hexaarylbimidazolen; Oximethern; Oximestern; N-Arylglycinen und Derivaten davon; Thiolverbindungen; N-Aryl-, S-Aryl- und O-Aryl-Polycarbonsäuren mit mindestens 2 Carboxylgruppen, von denen mindestens eine an das N-, S- oder O-Atom der Aryleinheit gebunden ist; Oniumsalzen; Alkyltriarylboraten; Benzoinethern; Benzoinestern; Trihalogenmethylarylsulfonen; Aminen; N,N-Dialkylamino-benzoesäureestern; aromatischen Sulfonylhalogeniden; Imiden; Diazosulfonaten; 9,10-Dihydroanthracenderivaten; Acylphosphinoxiden; Diacylphosphinoxiden;  $\alpha$ -Hydroxy- und  $\alpha$ -Amino-Acetophenonen; und
    - (iv) mindestens ein Lösungsmittel,
 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Sensibilisator um eine Verbindung der Formel (I) handelt: I



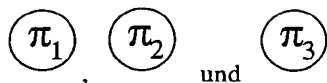
wobei

X ausgewählt wird aus O, S und Se;

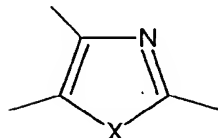
n für 0 oder eine ganze positive Zahl steht;

m, p und q unabhängig voneinander 0 oder eine ganze positive Zahl sind; und

die  $\pi$ -Einheiten

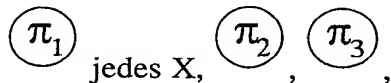


unabhängig voneinander ungesättigte Einheiten mit jeweils konjugiertem  $\pi$ -Elektronensystem sind, die kovalent an die heterocyclische Einheit



gebunden sind und zusammen mit dieser wiederum ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem bilden und jeder Rest  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einem Alkylrest, einem Aralkylrest, einem Rest  $-NR^4R^5$  und einem Rest  $-OR^6$  ausgewählt wird, wobei

$R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander aus einem Alkylrest, Arylrest und Aralkylrest ausgewählt werden, und wobei bei jedem der Substituenten von



$R^2$ ,  $R^3$ , p und q unabhängig ausgewählt wird.

c) Aufbringen der in Schritt (b) bereitgestellten strahlungsempfindlichen Zusammensetzung auf den in Schritt (a) bereitgestellten Träger;  
d) Trocknen.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei es sich bei dem in Schritt (a) bereitgestellten Träger um einen Aluminiumträger handelt, der mindestens einer Behandlung, ausgewählt aus Aufrauen, Anodisieren und Hydrophilisieren, unterzogen wurde.

18. Verwendung einer wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definierten strahlungsempfindlichen Zusammensetzung zur Herstellung eines Lithographie-Druckplattenvorläufers.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

**Fig. 1**

